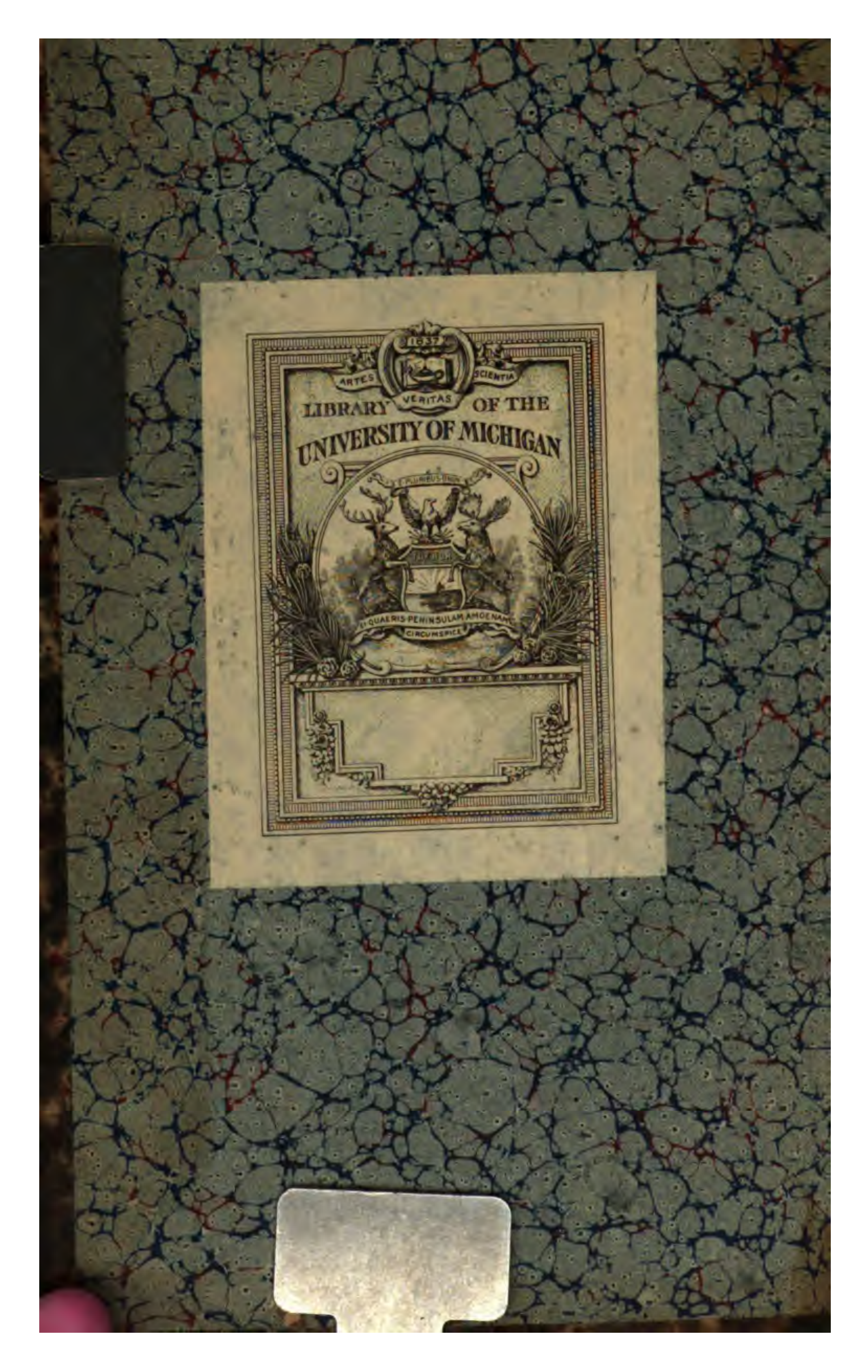


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



JOURNAL

DE PHARMACIE

ET DE CHIMIE.

QUATRIÈME SÉRIE

TOME ONZIÈME.

Paris. — Imprimerie de Cusset et Ce rue Racine, 26.

JOURNAL

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE

PAR

MM. BOULLAY, BUSSY, F. BOUDET, CAP,
BOUTRON-CHARLARD, FREMY, BUIGNET, GOBLEY, LÉON SOUBEIRAN,
POGGIALE ET REGNAULD,

CONTENANT

LES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS,

UNE REVUE MÉDICALE

Par M. le Docteur VIGLA,

ET

UNE REVUE DES TRAVAUX CHIMIQUES PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. JUNGFLEISCH

CORRESPONDANTS :

DURAND, à Philadelphie.	**C. CALVERT**, à Manchester.	**MALAGUTI**, à Rennes.
GIRARDIN, à Clermont.	**J. LIEBIG**, à Giessen.	**PERSOZ**, à Paris.
MORIN, à Genève.	**VOGEL**, à Munich.	**DE VRIJ**, à Batavia.
SOBRERO, à Turin.	**REDWOOD**, à Londres.	**CHRISTISON**, à Édimbourg.

Quatrième série.

TOME ONZIÈME.

PARIS,
VICTOR MASSON ET FILS,
PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE.

1870

JOURNAL

DE PHARMACIE

ET DE CHIMIE.

IVe SÉRIE. — TOME XI. — ANNÉE 1870, Ire PARTIE.

Sur la transformation de l'hydrate de chloral en chloroforme dans l'économie animale;

Par M. J. Personne.

En découvrant l'action physiologique de l'hydrate de chloral, M. Liebreich a justement attiré l'attention du monde médical, et les expériences se sont succédé rapidement en France. Mais il résulte de ces expériences une divergence d'opinion, tant au sujet des manifestations physiologiques observées, que sur la manière d'interpréter théoriquement l'action de l'hydrate de chloral.

Je laisse de côté les phénomènes physiologiques, pour ne m'occuper ici que des idées théoriques émises; ces dernières sont au nombre de deux :

1° Selon M. Liebreich, l'hydrate de chloral doit se transformer en chloroforme au contact de l'alcali du sang, selon l'équation bien connue, donnée par M. Dumas, l'auteur du chloral : $C^4HCl^3O^2, H^2O^2 = C^2HCl^3 + C^2H^2O^4$, c'est-à-dire qu'il se forme du chloroforme et de l'acide formique. C'est guidé par cette idée que M. Liebreich a tenté ses expériences à Berlin.

Les expérimentateurs français, au contraire, malgré leurs divergences, sont généralement d'accord sur ce point fondamental, que l'hydrate de chloral ne se transforme pas en chloroforme dans l'économie, puisque son action physiologique n'a pas été trouvée par eux comparable à celle de ce dernier.

Quelle est celle de ces deux théories qui est la vraie? Voilà ce qu'il s'agissait, pour moi, de résoudre, et c'est dans ce but que j'ai entrepris les expériences dont voici les résultats :

A du sang de bœuf frais, on a ajouté une solution d'hydrate de chloral pur (la solution employée était faite à 1/10 pour toutes les expériences), le mélange étant maintenu à la température de 40 degrés environ : il a été impossible d'y reconnaître la moindre odeur de chloroforme; il n'y avait de perceptible que l'odeur propre du sang.

On a administré à un chien, par voie stomacale, 3 grammes d'hydrate de chloral, dont l'effet s'est manifesté au bout de dix minutes; 3 autres grammes ont été de nouveau ingérés avant l'anesthésie complète. Pendant tout le temps de l'expérience, aucun des assistants n'a pu percevoir l'odeur du chloroforme dans les gaz de l'expiration. L'animal ayant été sacrifié, après anesthésie complète et résolution musculaire absolue, le sang, extrait par la jugulaire, n'a fourni aucune odeur de chloroforme; il n'a été possible de percevoir que l'odeur caractéristique du sang de l'animal (1).

D'après ces deux faits, on serait disposé à croire qu'il n'y a pas eu formation de chloroforme. Cependant, si l'on prend un liquide animal alcalin, présentant une certaine identité avec le sang; si, à des blancs d'œufs divisés dans une petite quantité d'eau, on ajoute de l'hydrate de chloral, la liqueur portée à + 40 degrés, répand très-nettement l'odeur du chloroforme.

Persuadé, d'après cette expérience, que le même phénomène devait avoir eu lieu dans le sang, mais que l'odeur propre de ce liquide masquait celle du chloroforme, j'ai cherché à isoler le

(1) M. Richardson a publié dans le *Medical Times and Gazette*, 28 août et 4 septembre, qu'il a reconnu l'odeur du chloroforme dans le gaz de la respiration et dans le sang des lapins et pigeons anesthésiés avec le chloral. Nous n'avons jamais pu constater cette odeur.

chloroforme en nature. Pour cela, le sang de bœuf, additionné de chloral, a été soumis, dans un vase distillatoire, à une température voisine de 100 degrés dans un bain d'eau bouillante, en condensant avec soin les produits volatilisés. De cette façon, j'ai pu obtenir une petite quantité de chloroforme, gagnant la partie inférieure du liquide condensé et nettement caractérisé par son odeur.

Mais on peut objecter à cette expérience que la température à laquelle les matières ont été soumises est bien différente de celle du corps d'un animal, qui, voisine de 40 degrés, ne donnerait pas de chloroforme, tandis que ce produit peut prendre naissance à la température de 100 degrés.

Afin de lever les doutes à ce sujet, je me suis servi du procédé employé pour la recherche toxicologique du chloroforme. Ce procédé consiste à placer les matières sur lesquelles on veut opérer dans une cornue tubulée: on fait communiquer le bec de la cornue à l'une des extrémités d'un tube de porcelaine; à l'autre est adapté un tube à trois boules, renfermant une solution d'azotate d'argent. Le tube de porcelaine étant porté au rouge et la cornue chauffée au bain-marie à 40-45 degrés, à l'aide de la tubulure, on fait traverser le liquide de la cornue par un courant d'air privé de vapeurs de chlore. Ce courant d'air entraîne avec lui les vapeurs fournies par le liquide, les fait passer avec lui dans le tube de porcelaine rougi, d'où elles se rendent dans l'azotate d'argent. Pour peu qu'il y ait la plus petite trace de chloroforme, sa vapeur entraînée se décompose en traversant le tube, et le chlore, ainsi que l'acide chlorhydrique résultant de cette décomposition, produisent du chlorure d'argent dans la liqueur argentique.

En traitant de cette manière le sang de bœuf additionné d'hydrate de chloral de l'expérience précédente, et dans lequel l'odorat n'avait pu percevoir l'odeur du chloroforme, on a obtenu une grande quantité de chlorure d'argent. Le sang du chien, dans lequel il avait été également impossible de constater l'odeur du chloroforme, a formé également du chlorure d'argent, mais en faible quantité. Cependant on pourrait objecter encore que le chlorure d'argent obtenu dans ces circonstances

provient des vapeurs qui seraient fournies par l'hydrate de chloral lui-même existant dans le sang.

Cette dernière objection a été résolue d'une façon décisive de la manière suivante : on a soumis à l'expérience précédente un litre d'eau distillée environ, renfermant 1 gramme d'hydrate de chloral; l'opération a été conduite pendant quinze à vingt minutes, et elle a été complétement négative ; mais, dès qu'on eut ajouté au liquide de la cornue une petite quantité de carbonate de soude, la présence du chloroforme fut immédiatement accusée par la formation du chlorure d'argent. L'alcali ajouté a donc seul transformé le chloral en chloroforme, comme le fait l'alcali du sang.

Les matières contenues dans l'estomac des chiens mis en expérience, traitées de la même manière, n'ont jamais donné trace de chloroforme, tant que la liqueur n'a pas été rendue alcaline; alors seulement, on a obtenu des quantités considérables de chlorure d'argent. Ces matières renfermaient donc encore une grande quantité d'hydrate de chloral, ce qui prouve que son absorption se fait lentement.

L'urine trouvée dans la vessie de ces animaux n'a jamais fourni trace de chloroforme, soit avant, soit après l'addition de carbonate alcalin à ce liquide. Elle ne renfermait donc ni chloral ni chloroforme.

Cette note était rédigée quand M. Bouchut a annoncé, dans une note qu'il a présentée mardi dernier à l'Académie, que l'hydrate de chloral se transforme en chloroforme dans l'économie. Ce savant se fonde, pour émettre cette opinion, sur ce qu'il a trouvé du chloroforme dans l'urine des animaux soumis à l'action de l'hydrate de chloral. Mais le procédé que M. Bouchut a employé pour mettre en évidence le chloroforme ne paraît pas présenter toutes les garanties suffisantes d'exactitude. Ce procédé repose, en effet, sur ce fait : que le chloroforme réduit la liqueur cupro-potassique, et, comme il a obtenu cette réduction avec l'urine d'animaux soumis au chloral et recueillie vingt-quatre après l'injection, il en conclut la présence du chloroforme dans cette urine. La liqueur cupro-potassique est un excellent réactif, mais il ne faut pas lui faire dire plus qu'elle ne peut, et personne n'ignore combien il y a de corps

capables d'opérer cette réduction, et, en particulier, l'acide urique, produit normal de l'urine. J'ai démontré, en effet (1), il y a déjà longtemps que l'acide urique se dédouble en présence des alcalis, en produisant, outre de l'ammoniaque, les acides oxalique et formique, corps éminemment réducteurs.

Quoi qu'il en soit, il était nécessaire, pour moi, de vérifier le fait par l'expérience, en la variant. Pour cela, un chien a été soumis pendant près de deux heures à cinq inhalations consécutives de chloroforme, la dernière ayant été poussée à la limite extrême. A ce moment, la jugulaire de l'animal a été ouverte pour en extraire le sang dans lequel l'odorat n'a pu découvrir, comme précédemment, la plus petite odeur de chloroforme, mais dans lequel la présence de ce corps a été facilement démontrée par la production du chlorure d'argent, au moyen du procédé que j'ai décrit. L'urine de ce chien, traitée de la même manière, en la maintenant en ébullition, n'a donné aucune trace de chloroforme. Cependant, chauffée avec la liqueur cupro-potassique, cette dernière a été réduite après quelques instants d'ébullition.

Une semblable expérience a été faite avec l'urine d'un chien qui avait ingéré, dans l'espace de deux heures, 6 grammes d'hydrate de chloral, et toujours même résultat : pas trace de chloroforme par le procédé si sensible que j'ai décrit, mais réduction de la liqueur cupro-potassique.

Cette absence d'hydrate de chloral, ainsi que du chloroforme dans l'urine, qui est la voie d'élimination par excellence, s'explique tout naturellement, si l'on considère les propriétés chimiques du chloral et du chloroforme qui en dérive. En effet, l'hydrate de chloral se dédouble au contact des alcalis, pour fournir le chloroforme; mais celui-ci est transformé à son tour, par ces mêmes alcalis, en chlorure de sodium et formiate de soude, lequel peut être éliminé en partie dans les urines et leur communiquer la propriété de réduire la liqueur cupro-potassique.

Il est très-facile de constater ces faits en opérant dans un tube à expérience. On voit, en effet, que si, à une faible solu-

(1) Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques.

tion de chloral, on ajoute d'abord une très-petite quantité de carbonate de soude, l'odeur du chloroforme apparaît bien vite; mais qu'elle disparaît soudain, si l'on ajoute une plus forte proportion de carbonate alcalin, qui détruit le chloroforme, en provoquant immédiatement sa transformation en chlorure de sodium et formiate de soude.

Je crois donc devoir conclure, d'après ces expériences, que l'hydrate de chloral ne traverse pas l'économie animale sans transformation; mais qu'il est, au contraire, à son arrivée dans le sang, dédoublé en acide formique et chloroforme, lequel est converti ultérieurement en chlorure de sodium et formiate de soude, qui sont les produits de son élimination.

Recherches sur l'électrolyse des alcalis organiques;

Par M. Edme Bourgoin;
Pharmacien en chef de l'hôpital des Enfants-Malades.

Jusqu'à présent un très-petit nombre d'expériences ont été faites pour déterminer l'action du courant sur les alcalis organiques. Ces expériences avaient principalement pour but de démontrer que ces corps ne prennent pas naissance sous l'influence des alcalis minéraux employés à leur préparation, mais préexistent dans les végétaux. D'après les résultats obtenus par Lassaigne et Feneuille sur la delphine, par Pelletier et Couerbe sur la picrotoxine, on a formulé les conclusions suivantes : quand on soumet à l'influence d'un courant électrique un sel à base d'alcali organique, l'acide se rend au pôle positif et la base au pôle négatif.

J'ai repris ces études imparfaites et j'ai reconnu qu'indépendamment de ces faits, il se produit toujours des réactions secondaires qui ont échappé jusqu'ici aux expérimentateurs.

Voyons d'abord l'action du courant sur le sulfate neutre d'ammoniaque. On a :

$$SO^3AzH^4O = \underbrace{(SO^3 + O)}_{\text{Pôle positif.}} + \underbrace{(AzH^4)}_{\text{Pôle négatif.}};$$

puis au pôle positif

$$(SO^3 + O) + 3HO = SO^3 3HO + O \text{ (1)};$$

au pôle négatif

$$AzH^4 = AzH^3 + H.$$

Ceci posé, voici maintenant le résultat de mes recherches sur les alcalis organiques.

I. *Électrolyse de l'atropine.*

1° *Sulfate neutre d'atropine.* — La décomposition est très-vive au début. Peu à peu l'action se ralentit et l'électrode négatif se recouvre de cristaux très-fins d'atropine pure. En effet, ces cristaux lavés et dissous dans l'eau bouillante ne donnent pas trace de précipité par le chlorure de baryum.

Au début, il ne se dégage que de l'oxygène au pôle positif, mais bientôt apparaissent de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone; à partir de ce moment le compartiment correspondant prend une coloration jaune très-accusée.

Voici une analyse de ce gaz après 12 heures :

Volume de gaz.	257	$C^2O^4 = 11$
Après l'action de KHO^2.	246	
— — du pyrogallate. . . .	14	$O^2 = 232$
— — du chlorure acide. .	1,8	$C^2O^2 = 12,2$

ce qui donne pour la composition du gaz :

Acide carbonique.	4,28
Oxyde de carbone.	4,75
Oxygène.	90,66
Azote.	0,31 (2)

(1) Voir dans ce recueil : *Nouvelles recherches électrolytiques*, 1868.

(2) L'azote contenu dans ce gaz, ainsi que dans toutes les analyses qui vont suivre est dû à une petite quantité d'air dont il est difficile d'éviter la présence d'une manière absolue.

2° *Sulfate acide d'atropine.* — La décomposition s'effectue avec une grande énergie, et dès les premiers instants le compartiment positif prend une belle coloration jaune. Dès le début il se dégage un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. L'expérience ayant été arrêtée lorsque des cristaux d'atropine commençaient à se déposer sur l'électrode négatif, la composition du gaz positif était la suivante :

	Après 24 heures.	48 heures.
C^2O^4	8,3	7,9
O^2	87,9	88,6
C^2O^2	3,8	3,9
Az	»	0,4

A la fin de l'électrolyse, la solution positive était nuancée d'une magnifique coloration jaune, tandis que le compartiment négatif était encore incolore.

Mais voici un autre résultat plus remarquable encore et bien digne d'attention : le compartiment positif a présenté pendant tout le cours de l'expérience l'odeur caractéristique de l'essence d'amandes amères; tandis que d'autre part, le liquide négatif, après un traitement par la potasse caustique, a donné d'abondantes fumées blanches en présence d'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique, ce qui indique la présence de produits ammoniacaux dont il reste à déterminer la nature par une étude plus approfondie.

Ces résultats ne sont pas sans intérêt. Ils démontrent notamment ce que j'ai annoncé dans un autre travail, à savoir que les phénomènes secondaires qui s'observent au pôle positif ne sont que des combustions provoquées par l'oxygène; en d'autres termes que le courant n'a en réalité qu'une action unique fondamentale : il décompose un sel, un acide, en deux parties, l'une basique, hydrogène ou métal qui va au pôle négatif, tandis que le reste des éléments de l'acide ou du sel est mis en liberté au pôle positif. Tous les autres phénomènes sont accessoires et n'apparaissent plus dès lors que comme un cas particulier de l'oxydation des matières organiques.

Pour en revenir à l'atropine, on sait d'après les recherches de Pfeiffer, Kraut et Ludwig que cet alcaloïde donne de l'acide

benzoïque quand on le traite par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique. On doit en conclure que cet acide, ou peut-être l'essence d'amandes amères, est vraisemblablement un des générateurs prochains de l'atropine.

II. *Électrolyse de la brucine.*

1° *Sulfate neutre de brucine.* — L'électrolyse de ce sel s'effectue aisément. Après quelques instants, on voit apparaître une belle auréole rouge autour de l'extrémité inférieure de l'électrode positif; cette auréole s'agrandit peu à peu, envahit bientôt tout le compartiment correspondant qui finit par prendre une coloration rouge sang. On remarquera que cette coloration est précisément celle que prend l'alcaloïde quand on le touche avec de l'acide nitrique.

Le dégagement gazeux est nul au pôle positif, d'où il suit que tout l'oxygène mis en liberté est absorbé et sert à oxyder la brucine, ce qui démontre que la coloration rouge n'est pas due à la formation d'un composé nitré, mais résulte d'une oxydation directe.

2° *Sulfate acide de brucine.* — Dès que le circuit est établi, le compartiment positif prend une belle couleur rouge : cet effet est instantané et peut être utilisé pour faire une magnifique expérience de cours.

L'oxydation est très-énergique et le gaz renferme dès le début de l'acide carbonique.

Premier gaz.		Après 4 heures.	Après 24 heures.
Acide carbonique.	4,9	10,6	4,4
Oxyde de carbone.	6,6	10,9	5,8
Oxygène.	87,7	77,9	89,1
Azote.	0,8	0,6	0,7

Après 24 heures, la coloration rouge avait fait place à une belle coloration jaune et de petits cristaux incolores commencèrent à se déposer dans le compartiment négatif encore acide. Après le quatrième jour, la solution s'étant beaucoup appauvrie, les quantités d'acide carbonique et d'oxyde de carbone sont devenues très-faibles. Les cristaux qui se sont déposés étaient durs

et grenus; après avoir été bien lavés, puis dissous dans l'eau bouillante, leur solution, acide au papier de tournesol, a donné un abondant précipité avec le chlorure de báryum; de plus, traités par l'acide nitrique, ils ont pris une coloration rouge sang. Ces cristaux constituaient donc un sulfate acide de brucine.

III. *Électrolyse de la strychnine.*

1° *Sulfate acide de strychnine.* — La solution saline conduit mal le courant; aussi la décomposition ne s'effectue-t-elle qu'avec lenteur. Il se dégage de l'oxygène d'un côté, de l'hydrogène de l'autre, puis l'électrode négatif se recouvre de strychnine en masse confusément cristallisée. Enfin le compartiment positif prend vers la fin de l'expérience une légère coloration jaune, ce qui est l'indice d'une combustion, combustion qui ne s'effectue cependant que dans des limites très-restreintes et ne paraît pouvoir se manifester que lorsque la solution est devenue acide au pôle positif.

2° *Sulfate neutre de strychnine.* — La solution de sulfate de strychnine légèrement acidulée se remplit en quelques instants d'une magnifique cristallisation en aiguilles. Dès le début, le gaz positif renferme de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

	Premier gaz.	Après 36 heures.
C^2O^4	1,3	1,4
C^2O^2	3,5	2,7
O^2	94,3	95,2
Az	0,9	0,7

En continuant l'expérience, une belle coloration jaune se manifeste dans le compartiment positif et, chose remarquable, les cristaux disparaissent rapidement de la solution négative qui redevient limpide et reste telle pendant toute la durée de l'électrolyse.

Lorsque l'on opère sur une solution très-acide de sulfate de strychnine, le compartiment positif prend immédiatement une coloration jaune; la combustion est très-énergique, comme on peut le voir d'après l'analyse suivante :

C^2O^4.	6,4
C^2O^2.	6,4
O^2.	87,2

IV. *Électrolyse de la codéine.*

1° *Sulfate neutre de codéine.* — Tandis que le dégagement gazeux est assez vif au pôle négatif, il est sensiblement nul dans l'autre compartiment qui prend une coloration jaune, puis jaune orangée. Il se dépose ensuite des cristaux de codéine sur l'électrode négatif.

2° *Sulfate acide de codéine.* — L'action est très-énergique; dès le début, la solution positive prend une magnifique coloration jaune qui passe rapidement au jaune orangé, phénomène qui est précisément celui que l'on observe quand on traite l'alcaloïde par l'acide azotique.

Les premières bulles gazeuses renferment de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

Analyse du gaz après 24 heures.

Du gaz.	241	C^2O^4	= 14,5
Après l'action de la potasse. . . .	226,5		
— — du pyrogallate. . . .	18	O^2	= 208,5
— — du chlorure acide. .	1,5	C^2O^2	= 16,5

d'où l'on déduit :

C^2O^4.	6
C^2O^2, ...	6,7
O^2.	86,5
Az.	0,8

V. *Électrolyse de la quinine.*

Les expériences électrolytiques que j'ai faites sur le sulfate de quinine conduisent à des résultats analogues aux précédents. Notons cependant qu'une dissolution neutre de sulfate de quinine conduit si mal le courant que la décomposition n'a lieu qu'avec la plus grande difficulté ; à tel point que cette ex-

périence par laquelle j'ai commencé ces recherches m'avait fait croire tout d'abord que les sels neutres des alcaloïdes ne se prêtaient pas à une décomposition électrolytique.

L'électrolyse du sulfate acide s'effectue au contraire fort bien; le compartiment positif prend une coloration rouge qui finit par devenir très-foncée, et l'on obtient un gaz qui renferme de l'oxygène, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

Conclusions.

On peut tirer des expériences que je viens de décrire en abrégé les conclusions suivantes :

1° Le courant décompose les sels des alcaloïdes à la manière des sels minéraux et du sulfate d'ammoniaque, c'est-à-dire que l'élément basique va reconstituer l'alcali au pôle négatif, tandis que le reste des éléments du sel est mis en liberté au pôle positif.

2° Dans une solution acide, plus difficilement neutre, le liquide positif prend une coloration qui est précisément celle que l'on obtient directement par l'acide nitrique : elle est donc indépendante de la formation de tout composé nitré.

3° Le gaz qui se dégage au pôle positif renferme non-seulement de l'oxygène, mais encore de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, parfois à volumes égaux.

4° Indépendamment de ces gaz, il se forme des produits variés, notamment des ammoniaques composées, résultant du dédoublement des alcaloïdes sous l'inflence de l'oxygène qui opère une combustion graduelle, d'autant plus énergique que la dissolution est plus acide.

Ce dernier résultat est important; car il fait entrevoir la possibilité de mettre en évidence quelques-uns des générateurs des alcalis organiques, ainsi qu'on a pu le remarquer au sujet de l'électrolyse de l'atropine.

Ces expériences prennent donc une importance toute particulière puisqu'elles font entrevoir la découverte de faits qui pourront peut-être un jour être utilisés pour reconstituer synthétiquement les alcalis organiques naturels.

Recherches sur le bromure de potassium au point de vue de sa composition et de sa préparation à l'état pur;

Par M. Adrian.

Les recherches auxquelles nous nous sommes livré tendent à prouver que le bromure de potassium est loin d'avoir toujours un état de pureté suffisant. En effet, sur les dix échantillons que nous avons examinés, provenant des principales fabriques qui alimentent la pharmacie, un seul pouvait être accepté pour l'usage médical : tous les autres renfermaient, en proportions notables, des corps étrangers dont il nous paraît utile de signaler la présence.

Nous n'avons pas à décrire ici les procédés que nous avons suivis pour cette analyse; il nous suffira de donner les résultats auxquels nous sommes arrivé, en opérant sur des quantités assez grandes pour obtenir des nombres aussi rapprochés que possible de la vérité.

Composition des dix échantillons de bromure de potassium soumis à l'expérience.

Numéros.	Eau interposée entre les cristaux.	Alcali libre ou carbonaté non combiné au bromure.	Iodure de potassium	Bromure de potassium	Chlorure de potassium	Sulfate de potasse.	Bromate de potasse.
1	4,00	3,00	2,00	82,55	4,00	2,26	»
2	2,00	1,60	1,15	88,40	4,50	1,75	»
3	1,10	2,25	»	90,15	3,50	2,10	traces.
4	4,50	2,50	»	91,60	»	0,g0	traces.
5	0,50	4,00	»	84,40	8,00	2,00	»
6	1,00	2,25	»	84,50	11,00	1,30	quantités appréciable.
7	1,50	3,50	»	87,20	5,00	2.00	»
8	1,20	2,00	»	81,10	15,00	traces.	traces.
9	1,60	1,50	»	62,80	30,07	3,30	»
10	1,70	4,25	0,50	84,05	8,00	1,15	»

De la comparaison des éléments de ce tableau, il résulte que la proportion des matières étrangères au bromure est très-

sujette à varier, qu'elle est en moyenne de 10 à 15 pour 100, mais qu'elle peut s'élever jusqu'à 35 pour 100 du poids total. On voit aussi qu'un examen superficiel ne peut servir à apprécier le degré de pureté, vu la ressemblance qui existe entre les cristaux de bromure de potassium et ceux de l'iodure et du chlorure de la même base. Ainsi, un des plus beaux échantillons, sous le rapport de la blancheur, de la grosseur et de la régularité des cristaux, s'est trouvé à l'analyse un des plus impurs.

L'iodure de potassium, dont on redoute surtout la présence à cause des phénomènes d'iodisme qu'il provoque, n'a été constaté que dans trois échantillons; la valeur supérieure de ce produit est d'ailleurs une garantie pour que les fabricants n'aient aucun intérêt à le substituer au bromure. Il n'en est pas de même à l'égard du chlorure de potassium, qui a été trouvé dans tous les échantillons, sauf une seule exception, et en quantités pouvant s'élever jusqu'à 30 pour 100 du poids total. Quant à la potasse libre ou carbonatée, elle est commune à tous les échantillons, dans le rapport du simple au triple.

On ne peut mettre en doute que la présence de ces différents corps associés au bromure de potassium n'apporte un grand trouble dans son action thérapeutique, et cette perturbation doit être d'autant plus sensible, que cet agent est souvent administré à doses très-élevées. Le bromate de potasse que nous avons trouvé, à faible dose il est vrai, ne peut-il pas donner lieu aussi à certains accidents? Sa décomposition par les acides donnant naissance à du brome libre, il se peut que cette transformation s'opère sous l'influence du suc gastrique et produise une vive irritation des muqueuses stomacales. Le bromure de potassium destiné à la pharmacie mériterait, à cet égard, d'être soumis à un contrôle sérieux.

Des faits que nous venons de signaler, il ressort cette conséquence naturelle, qu'il y aurait le plus grand avantage à n'employer que du bromure dont la pureté fût constante, de manière que le médecin pût compter sur l'effet du médicament et qu'il ne fût pas exposé à des complications difficiles à prévoir. Examinons quels sont les moyens pratiques d'arriver à ce résultat.

Les substances étrangères que nous avons trouvées dans le bromure de potassium y sont-elles ajoutées par fraude, ou proviennent-elles d'un défaut de soin dans la fabrication ou d'une purification insuffisante? C'est à ces dernières suppositions qu'il nous paraît logique de nous arrêter. Il suffit d'ailleurs de se reporter au procédé suivi dans la préparation en grand de ce produit, pour comprendre comment il peut contenir de l'iodure, du chlorure de potassium, du carbonate, du sulfate et du bromate de potasse.

Pour obtenir le bromure de potassium, on traite par un courant de chlore les eaux mères de certaines salines dans lesquelles le brome se trouve à l'état de bromure de calcium et de magnésium mélangé à une certaine quantité d'iodure des mêmes bases. Ces eaux prennent bientôt une coloration jaune intense produite par le brome mis en liberté. On les agite avec de l'éther qui dissout le brome. Cette dissolution est traitée par la potasse, qui forme avec le brome du bromure de potassium et du bromate de potasse qu'on transforme par la calcination en bromure. On dissout dans l'eau et l'on fait cristalliser. Tel est le procédé réduit à sa plus grande simplicité; recherchons maintenant ce qui peut résulter de ces différentes opérations au point de vue de la pureté du produit.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans les eaux mères, celui-ci, en raison de son efficacité plus grande, déplace le brome et l'iode, mais en même temps il se combine avec le brome et les dernières portions d'iode pour former des chlorures bromique et iodique qui sont très-solubles dans l'éther. Cette solution éthérée contenant tout à la fois du brome, de l'iode et du chlorure de brome, traitée par la potasse, qui renferme souvent elle-même des proportions notables de chlorure de potassium et du sulfate de potasse, contiendra forcément, à proportions variables, du bromure, du chlorure, de l'iodure de potassium, ainsi que du sulfate et du bromate de potasse. Ce dernier sel, il est vrai, disparaît par la calcination, mais il est difficile que, dans une opération en grand, cette élimination soit complète.

Pour reconnaître la présence des différents sels que nous venons d'énumérer, il est nécessaire de soumettre le bromure de

potassium aux épreuves suivantes : on dissout 10 grammes de sel dans une suffisante quantité d'eau distillée pour obtenir 100 centimètres cubes de liqueur, qu'on partage en dix parties égales.

La solution, additionnée d'acide chlorhydrique, ne doit laisser dégager que quelques bulles d'acide carbonique. Si le dégagement est abondant, ce qui indique la présence du carbonate de potasse, on s'assure que la quantité ne s'élève pas au-dessus de 1 pour 100 du sel cristallisé.

On ajoute à la liqueur 1 gramme de benzine et quelques gouttes d'eau bromée; si le bromure contient de l'iodure, on aura une coloration rose d'autant plus foncée que la proportion d'iodure sera plus considérable. On connaîtra approximativement la quantité d'iode par la comparaison avec des liqueurs colorées types. Une précaution indispensable, c'est de n'ajouter que l'eau bromée nécessaire : un excès peut faire croire à l'absence de l'iodure en empêchant la coloration de se produire.

On reconnaîtra les sulfates par l'addition d'un peu de nitrate de baryte à la solution acidulée par l'acide nitrique, et le bromate à la coloration jaune produite par l'acide sulfurique concentré.

C'est après ces premiers essais et la séparation complète du carbonate, du sulfate de potasse et de l'iodure de potassium, qu'on peut déterminer, par une solution titrée de nitrate d'argent, la proportion du chlorure de potassium uni au bromure.

Lorsqu'on connaît les différentes substances étrangères contenues dans le bromure, on peut procéder à sa purification et enlever par des cristallisations successives le sulfate de potasse et le chlorure de potassium; mais la séparation complète de l'iodure présente les plus grandes difficultés. Dans ce cas, il nous paraît indispensable d'avoir recours à l'avance à la purification complète du brome qui doit servir à la préparation du bromure de potassium.

Pour séparer le chlore et l'iode de leur combinaison avec le brome, voici le procédé qui nous a donné jusqu'ici le meilleur résultat : on agite le brome avec de l'eau et une petite quantité d'éther. Le chlorure bromique se dissout d'abord, en raison de

sa plus grande solubilité, dans l'éther, et il se décompose dans l'eau en acide chlorhydrique et en brome. On arrive ainsi, après plusieurs lavages successifs, à opérer sa séparation complète, ce que l'on reconnaît à la teinte jaune que prend l'eau de lavage. Le brome est ensuite agité avec de l'empois d'amidon qui s'empare de l'iode, et par la distillation on l'obtient exempt de chlore et d'iode. Le brome ainsi purifié est saturé par la potasse exempte de chlorure et de sulfate, et le mélange de bromure et de bromate est soumis, par petites fractions, à une calcination suffisante pour transformer tout le bromate en bromure. Il ne reste plus qu'à faire dissoudre le sel dans l'eau distillée, le faire cristalliser, puis le dessécher pour obtenir du bromure de potassium, qui présente toute la garantie de pureté suffisante pour l'emploi médical.

Sur la nature du vert d'aniline;

Par MM. Hoffmann et Girard (1).

La fabrication des couleurs d'aniline, malgré son origine assez récente, embrasse déjà un terrain si vaste que la science a vainement cherché à suivre, même de loin, tous les progrès réalisés dans cette industrie. Si les recherches des chimistes avaient déjà successivement éclairci la composition du rouge, du bleu et des différentes couleurs violettes qui en dérivent, elles n'étaient pas encore parvenues à dévoiler la nature des magnifiques matières colorantes vertes qui, grâce à la persévérance et au génie inventif des industriels, sont venus compléter la série des produits tinctoriaux dérivés de la houille.

Nous n'avons pas cessé, depuis l'année dernière, de nous occuper de la matière colorante verte qui existe dans le commerce sous le nom de *vert à l'iode* et dont la production industrielle a pris, dans ces derniers temps, une grande importance.

---

(1) *Bulletin de l'Association scientifique de France.*

Nous faisons aujourd'hui connaître les résultats de nos recherches sur ce corps remarquable.

On appelle *vert à l'iode* un produit secondaire qui se forme dans la fabrication des matières colorantes engendrées par la méthylation et l'éthylation de la rosaniline et connues dans l'industrie sous le nom de *violets Hofmann*. C'est surtout dans la production des couleurs méthyliques que le vert à l'iode prend naissance. La première observation du vert à l'iode remonte à la découverte des violets méthyliques; mais elle se bornait alors à la remarque de l'auréole verte qui entoure la tache violette laissée, sur un papier non collé, par le produit brut de l'action de l'iodure méthylique sur la rosaniline. Tous les efforts tentés pour isoler cette substance verte sont restés infructueux tant qu'on a travaillé sur une petite échelle. Il était encore une fois réservé à l'industrie, qui a déjà si souvent contribué à faciliter la solution des problèmes scientifiques, d'aplanir les difficultés qui entravaient l'étude de ce nouveau corps, en séparant en premier lieu le vert du violet et en prenant ensuite les conditions de sa formation, de manière à permettre son application industrielle.

Fabrication du vert à l'iode. — Avant de donner les résultats de nos expériences, il paraît utile de dire un mot sur la fabrication de cette matière colorante. Les matériaux employés généralement sont : l'acétate de rosaniline, l'iodure de méthyle et l'alcool méthylique à l'état de pureté parfaite. Les proportions suivies varient entre des limites assez larges; nous avons obtenu des résultats satisfaisants et constants en employant :

1 partie d'acétate de rosaniline,
2 parties d'iodure méthylique,
2 parties d'alcool méthylique.

On peut remplacer l'iodure méthylique par une quantité équivalente de bromure (1,3 partie); jusqu'à présent les fabricants ont donné la préférence à l'iodure. La réaction s'accomplit dans de grands autoclaves de fer ou de fonte émaillée, pouvant résister à une pression d'au moins 25 atmosphères. Ces appareils sont chauffés, pendant huit à dix heures, à 100 degrés, au moyen d'un double fond dans lequel circule un cou-

rant d'eau bouillante. Après ce temps, la réaction est terminée, et on laisse refroidir l'autoclave qui contient alors un mélange de matières vertes et violettes, dissoutes dans l'alcool méthylique; en même temps, il s'est formé une quantité notable d'acétate de méthyle et d'éther méthylique, qui s'échappe avec violence lors de l'ouverture des autoclaves.

Ayant enlevé par la distillation les produits volatils, on met à profit la différence de solubilité, dans l'eau, des différentes matières engendrées, pour les séparer. Dans ce but, la masse demi-pâteuse restant dans l'autoclave est versée peu à peu dans une grande quantité d'eau bouillante. Le vert se dissout entièrement, tandis que les matières violettes restent insolubles, à l'exception d'une petite quantité qui est entraînée à la faveur de l'excès d'acide libéré dans la réaction; le résidu violet est séparé par filtration. Pour précipiter la petite quantité de violet soluble, on ajoute à la liqueur du chlorure de sodium, et on sature l'acide libre par le carbonate de soude; afin de s'assurer que la saturation est complète, on prélève un peu de la liqueur, on la filtre et on substitue au papier de tournesol un mouchet de soie. Aussitôt qu'on obtient une nuance verte, sans mélange de violet ou de bleu, on cesse d'ajouter du carbonate de soude, la saturation du violet étant achevée.

La liqueur, complétement refroidie, est encore une fois filtrée sur des filtres de sable, puis précipitée par une solution saturée à froid d'acide picrique aqueux. Le picrate de vert étant peu soluble dans l'eau, on le recueille par filtration, on le lave légèrement et on le laisse égoutter. Le produit est livré au commerce à l'état de pâte.

Les matières violettes résultant, comme produit secondaire, de ces différentes manipulations ne sont pas perdues, on le pense bien. Comme elles se précipitent à l'état d'iodure, elles sont transformées, par un traitement à l'hydrate de sodium, en bases correspondantes, lesquelles peuvent être soumises encore, dans des conditions convenables, à l'action de l'iodure de méthyle, pour produire de nouvelles quantités de vert à l'iode.

Préparation du vert à l'iode cristallisé. — Pour préparer le vert à l'iode à l'état cristallisé, il suffit d'apporter de légères

modifications au procédé déjà décrit. En premier lieu, on versera le produit coloré de la réaction dans une quantité d'eau bouillante beaucoup plus petite; ensuite on ajoutera, après l'addition du sel marin, en proportion beaucoup plus grande, du carbonate de soude, pour assurer la précipitation complète des matières violettes, même au risque de sacrifier une petite quantité de matière verte, laquelle est facilement altérée par un excès de carbonate de soude, surtout à l'ébullition. La liqueur filtrée abandonne, par le refroidissement, de magnifiques aiguilles vertes. Ces cristaux sont lavés une ou deux fois avec la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre le sel marin qui les souille, et enfin séché à la température ordinaire. Afin d'obtenir les cristaux ainsi préparés dans un état propre à l'analyse, on les a dissous dans l'alcool absolu chaud, et on a versé la solution filtrée dans un excès d'éther anhydre; il s'est produit ainsi un brillant précipité cristallin. Le vert a été recueilli sur un filtre, lavé à l'éther, et séché sur l'acide sulfurique. Il a suffi de dissoudre de nouveau ce corps dans l'alcool chaud, pour obtenir de splendides cristaux de vert chimiquement purs, rappelant par leur éclat les reflets des ailes de cantharides. Dans une autre préparation, la séparation du violet au moyen du sel marin et du carbonate de soude ne s'étant pas effectuée aussi complétement, on a trouvé convenable de dissoudre les cristaux obtenus en premier lieu dans l'alcool absolu, et de précipiter par l'éther anhydre, de répéter le traitement à l'alcool et à l'éther, et de dissoudre le dernier précipité obtenu au moyen de l'éther dans l'eau bouillante.

Les cristaux séparés par le refroidissement ont été séchés à la température ordinaire, et soumis à une dernière cristallisation dans l'alcool chaud. Quelquefois aussi, on a précipité la solution en vert, telle qu'on l'obtient par le traitement du produit brut par le sel marin et le carbonate de soude, directement par l'iodure de sodium et de potassium; le vert presque insoluble dans une solution concentrée d'iodure de potassium, se précipite en cristaux étincelants, qui sont purifiés d'après les moyens déjà indiqués.

Tous les produits préparés d'après ces différents procédés,

étant desséchés pendant plusieurs jours au-dessus de l'acide sulfurique ont fourni à l'analyse les mêmes résultats.

Les méthodes de purification que nous venons de décrire, outre le temps et les soins qu'elles exigent, sont encore très-dispendieuses. Elles sont néanmoins indispensables pour arriver à des résultats analytiques constants, parce que, d'un côté la matière verte entraîne avec ténacité une petite quantité de violet; d'autre part, le vert même passe de nouveau au violet avec une grande facilité.

Note sur la moutarde.

La moutarde blanche a des propriétés médicinales évidentes, mais on est fort embarrassé pour les expliquer. Sa composition chimique, comme celle de tant de substances organiques, laisse sans doute encore beaucoup à désirer. Établissons cependant l'état actuel de la science au sujet de ce médicament.

La moutarde blanche, *Sinapis alba*, appartient à l'importante famille des crucifères, qui fournit des produits à la médecine, à l'alimentation et aux arts. Comme toutes ses congénères, elle contient du soufre parmi ses éléments constituants : soufre qui manifeste aisément sa présence, quand la putréfaction s'empare d'une plante de cette famille.

On admet qu'une partie au moins de ce soufre est, dans les crucifères, dans la moutarde blanche, par conséquent, sous un état qui donne facilement de *l'acide sulfocyanhydrique* (ou sulfocyanique d'après la théorie moderne), représenté par la formule chimique $HCyS^2$, ou HC^2AzS^2, ou encore $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\, \not{S}$.

Cet acide est très-riche en soufre, puisqu'il en contient 54 p. 100 de son poids.

C'est un corps très vénéneux quand il est à l'état de liberté. Sa découverte, qui date de 1804, est due à Rinck.

Notons en passant que le même acide se rencontre normalement dans la salive de l'homme.

Dans la moutarde blanche, l'acide sulfocyanhydrique est

combiné à une base particulière, la *sinapine*, qui n'a pu encore être obtenue à l'état sec. Quand on cherche, en effet, à l'avoir ainsi, elle se dédouble en un acide, *l'acide sinapique*: $C^{22}H^{12}O^{10}$, et une nouvelle base, la *sinkaline*: $C^{10}H^{14}AzO^{2}$. Mais comme la sinapine a pour formule : $C^{32}H^{24}AzO^{10}$, il s'ensuit que, dans son dédoublement, elle a fixé deux équivalents d'eau. La sinapine, comme on le voit, n'est pas soufrée, mais elle est azotée, comme presque tous les alcalis organiques. Elle donne des sels très-bien cristallisés.

Le sulfocyanhydrate de sinapine a pour formule:

$$HC^{2}AzS^{2}.C^{32}H^{24}AzO^{10}.$$

Ce qui distingue déjà la moutarde blanche de la noire, c'est que dans celle-ci il n'y a pas de sinapine. L'acide sulfocyanhydrique s'y trouve allié à une autre substance, *l'allyle*, qui existe aussi dans l'ail. C'est un radical alcoolique, dont on connaît un grand nombre de combinaisons.

Le sulfocyanure d'allyle est représenté par $C^{2}AzS^{2}.\underbrace{C^{6}H^{5}}_{\text{allyle}}.$

Le sulfocyanure d'allyle est beaucoup plus riche en soufre que le sulfocyanhydrate de sinapine.

Cette différence explique de suite pourquoi la moutarde blanche, en contact avec l'eau, dégage, par la putréfaction, une odeur désagréable sans doute, mais bien éloignée de l'horrible puanteur que donne la moutarde noire placée dans les mêmes conditions.

Mais le sulfocyanhydrate de sinapine ne préexiste pas plus dans la moutarde blanche que le sulfocyanure d'allyle ne préexiste dans la noire. Ils sont l'un et l'autre le résultat d'une réaction des principes naturels de ces graines au contact de l'eau d'une fermentation très-prompte à se développer.

Ainsi, le principe odorant et sapide, qu'on sait si bien utiliser dans la moutarde noire, l'huile volatile, est produit par un corps particulier, nommé *myrosine*, sur l'*acide myronique*, combiné à la potasse dans la semence.

Le myronate de potasse doit être, d'après MM. Will et Kœrmer, considéré comme de l'essence de moutarde, du sucre et du sulfate acide de potasse; on a :

$$\underbrace{AzC^{20}H^{18}O^{20}S^{4}K.}_{\text{Myronate de potasse.}} = \underbrace{C^{8}H^{5}AzS^{2}}_{\text{Essence de moutarde ou sulfo-cyanure d'allyle}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Sucre.}} + \underbrace{KO.SO^{3}HOSO^{3}}_{\text{Sulfate acide de potasse.}}$$

$$= C^{6}H^{5}C^{2}AzS^{2}$$

Une fermentatiou, possible seulement en présence de l'eau, est absolument nécessaire pour que la moutarde noire acquière les propriétés piquantes qui la font rechercher.

Ce sujet demande au reste de nouvelles études, puisque d'après les idées actuelles, les fermentations ne se produisent jamais que sous l'influence d'êtres organisés et *vivants;* or la myrosine, ferment présumé de la moutarde, ne remplit point cette condition.

Quoi qu'il en soit , la myrosine se rencontre aussi dans la moutarde blanche, mais l'acide myronique ne s'y trouve pas; d'où l'imposibilité absolue de l'essence de moutarde.

La myrosine, en présence de l'eau et de la sinapisine, donne un principe bien différent de l'essence de moutarde noire. Ce principe est le sulfocyanure de sinapine, dont j'ai déjà parlé.

La *sinapisine*, découverte par MM. Henry et Garot, est soufrée et cristallisable, soluble dans l'alcool; c'est un *cristalloïde*, comme l'acide myronique; tandis que la myrosine ne cristallise point et est coagul'e par l'alcool, la chaleur et les acides, comme le sont les substances qui se rapprochent de l'albumine; c'est un *colloïde* (1).

Pour terminer l'histoire chimique abrégée des moutardes, j'ajouterai que la blanche contient beaucoup de mucilage, que ses cendres contiennent 10 p. 100 de sulfate de potasse provenant en partie de la destruction de la sinapisine.

Si maintenant nous mettons à profit les connaissances acquises précédemment, nous arriverons peut-être à lever un coin du voile qui a caché jusqu'à ce jour les mystérieuses vertus thérapeutiques de la moutarde blanche.

On a expliqué les propriete purgatives de cette semence par

(1) Consulter les travaux de M. Bussy, de MM. Boutron et Frémy sur la myrosine, l'acide myronique et la sinapisine.

une action mécanique d'entraînement, d'expulsion; c'était un balayage de l'intestin.

Les propriétés dépuratives étaient attribuées à la présence du soufre, à une action spécifique, ce qui n'explique pas grand'-chose, vu l'intégrité de la moutarde dans les matières fécales.

Si nous examinons une graine de moutarde blanche, à l'œil et à la loupe, nous voyons qu'elle est à peu près ronde, à peine ridée à la surface, ni trop grosse, ni trop petite. Si nous l'abandonnons dans l'eau froide, celle-ci devient bientôt filante, très- mucilagineuse. Elle a acquis une saveur sensible, mais nullement désagréable. L'action de l'eau chaude produit bien plus rapidement ce résultat. Les semences roulent alors les unes sur les autres avec la plus grande facilité.

C'est de l'ensemble de ceci que paraît dépendre en partie la propriété purgative. Une semence trop grosse, inattaquable en apparence par les liquides de l'estomac et de l'intestin, purgerait plus ou moins sans doute, mais elle fatiguerait énormément les organes qui ne pourraient point en supporter une quantité notable; en outre, la surface totale étant bien moindre, le principe mucilagineux ne se délayerait qu'en plus faible quantité.

Des semences très-petites, comme celles du pavot, par exemple, seraient souvent arrêtées dans le long parcours qu'elles ont à faire; bientôt tout le tube intestinal en serait tapissé et il n'y aurait pas progression de la masse. La moutarde noire, indépendamment de ses propriétés très-irritantes, est déjà trop petite.

La facilité extrême avec laquelle la moutarde blanche abandonne à l'eau un mucilage abondant (c'est pour cela qu'il faut la choisir à périsperme très-mince), vient mettre le complément à la facilité déjà très-grande du mouvement de la semence, due à sa grosseur convenable et à sa forme ronde.

Jusqu'à preuve du contraire, admettons que c'est à cet ensemble de propriétés que la moutarde blanche doit d'être purgative.

Les vertus dépuratives de cette graine ne paraissent point si faciles à expliquer, puisqu'elle est rejetée dans les selles, sans avoir, en apparence, subi de modifications.

Mais ici l'apparence est trompeuse.

La pénétration des liquides, dans les semences dont le périsperme n'est pas épais, est assez facile. Par *osmose*, il se fait un échange très-rapide et avec une force incoercible entre les liquides chagrés des substances solubles de la graine et les liquides qui les baignent. On sait, en outre, d'après la loi qui préside à la *dialyse*, et qui a été si bien étudiée par M. Graham, que les membranes laissent facilement exsuder les *cristalloïdes* (la sinapisine est un cristalloïde), et retiennent les *colloïdes* (la myrosine est un colloïde). Il n'y aurait donc rien d'imposible à ce que la sinapisine soit rapidement enlevée des graines de moutarde, quoiqu'elles restent intactes, pour être absorbée par les liquides du canal digestif, pour de là être portée, par assimilation, dans tout l'organisme. Que la sinapisine soit prise telle quelle, ou qu'elle soit transformée préalablement en sulfocyanure de sinapine, cela importe peu, le soufre se trouvant dans l'une et l'autre substance.

Le sulfocyanure de sinapine est sans doute un principe énergique, vénéneux; mais chacun sait que c'est là que se trouvent les médicaments les plus sûrs. Il suffit, du reste, que les doses soient convenablement pondéréees et qu'elles ne puissent pas s'accumuler dans l'organisme, que l'élimination ou la destruction s'en fasse au fur et à mesure qu'il y a absorption d'une nouvelle quantité, sans quoi il y aurait bientôt intoxication.

Qu'on ne vienne pas invoquer, à l'encontre de cette thèse, la faible propriété de la moutarde noire, et son innocuité apparente quand on l'emploie comme condiment; ici l'acide sulfocyanhydrique n'est plus combiné à une base, mais à un radical, ce qui fait que le sulfocyanure d'allyle, corps très-irritant, n'est pas un sel, mais bien un éther, l'éther allylsulfocyanhydrique, c'est-à-dire un corps absolument différent.

COMMAILLE.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur un nouvel acide du soufre;

Par M. P. Schutzenberger (1).

On sait qu'une solution d'acide sulfureux, mise en contact avec du zinc, acquiert en quelques instants une coloration jaune et la propriété de décolorer énergiquement l'indigo et la teinture de tournesol. Au bout de peu de temps cette liqueur dépose du soufre et perd son activité. M. Schoenbein, à qui l'on doit cette curieuse observation, admet que, sous l'influence du zinc et de l'acide sulfureux, l'oxygène combiné se convertit en ozone qui provoque la décoloration (*Journal für pracktische Chemie*, t. LXI, p. 193).

Comme la couleur de l'indigo et du tournesol décolorés reparaît au contact de l'air, il est facile de s'assurer que le phénomène est dû à une réduction. La décoloration ayant lieu avec la liqueur séparée du zinc, il est encore évident que la réduction ne peut être attibuée à une action simultanée du métal et de l'acide sulfureux, mais qu'il se forme un composé spécial doué d'une grande puissance réductrice; or, comme aucun des composés oxygénés ou hydrogénés du soufre ne possède ce pouvoir réducteur instantané, j'étais fondé à supposer qu'une étude plus approfondie de cette réaction pourrait amener à des résultats intéressants.

De nombreux essais dirigés en vue d'isoler un composé défini, doué des mêmes propriétés que la solution récente de zinc dans l'acide sulfureux, étaient restés infructueux à cause de la facilité avec laquelle le pouvoir décolorant se perd. En quelques minutes, en effet, il acquiert un maximum qui décroît progressivement et assez rapidement, en même temps que la cou-

(1) L'Académie a décidé que cette communication, bien que dépassant en étendue les limites réglementaires, serait insérée en entier au *Compte rendu*.

leur jaune du liquide disparaît avec production d'un trouble laiteux de soufre. J'avais pu constater cependant que :

1° La formation de l'hyposulfite de zinc, qui, avec le sulfite, est signalé comme un des termes de la réaction, n'a lieu que consécutivement, lorsque la puissance décolorante est en voie de décroissance;

2° Le liquide jaune réducteur, additionné de sulfate de cuivre, donne instantanément, et à froid, un précipité rouge très-ténu, formé, selon la dose de ce dernier, tantôt d'*hydrure de cuivre*, tantôt (s'il y a excès de sulfate) d'un mélange d'hydrure de cuivre et de cuivre métallique; l'hydrure de cuivre ainsi précipité se convertit assez rapidement en sulfure de cuivre : on conçoit en effet que l'hydrure de cuivre réduise l'acide sulfureux, comme le fait l'hydrogène sulfuré;

3° La même liqueur jaune réduit énergiquement les sels d'argent et de mercure avec précipitation de mercure ou d'argent métallique;

4° Le pouvoir décolorant maximum de la solution, mesuré au moyen d'une liqueur titrée d'hypermanganate, a été constamment, et dans un grand nombre d'expériences faites avec des solutions sulfureuses à divers degrés de concentration, trouvé égal à 1,5 fois le pouvoir décolorant de la solution sulfureuse avant le contact avec le zinc;

5° Pendant la dissolution du zinc il ne se dégage pas d'hydrogène.

J'arrive maintenant à la description des expériences qui m'ont conduit à des résultats plus positifs.

Lorsqu'on remplace l'acide sulfureux par une solution concentrée de bisulfite de soude, en employant du zinc en copeaux et en opérant à l'abri de l'air, enfin en refroidissant le mélange qui tend à s'échauffer, on constate que, d'une part, le pouvoir décolorant est infiniment plus grand qu'avec l'acide sulfureux, et que, d'un autre côté, il se maintient beaucoup plus longtemps, pourvu qu'on évite l'accès de l'air. Le zinc se dissout partiellement sans que le liquide se colore en jaune et sans dégagement d'hydrogène; au bout d'une demi-heure environ, la réaction est terminée, et il se dépose une cristallisation assez abondante de sulfite double de zinc et de sodium.

En décantant le liquide on observe que les copeaux de zinc encore imbibés de solution, étant exposés au contact de l'air, s'échauffent au point de répandre des vapeurs d'eau, et un thermomètre plongé dans la masse peut atteindre jusqu'à 55 à 60 degrés. Cette élévation de température est due à une combustion du liquide qui baigne encore le métal, car on l'observe aussi avec le liquide lui-même. Ainsi le filtre sur lequel on le passe s'échauffe très-sensiblement. Après un certain temps d'exposition à l'air le liquide a perdu ses propriétés spéciales; il ne contient alors plus que du sulfite double de zinc et de sodium et du bisulfite de soude. Une bande de papier de tournesol bleu plongé dans la solution zincique avant son oxydation se décolore instantanément et redevient rouge au contact de l'air. Ces phénomènes nous prouvent que le composé actif qui existe en forte proportion dans la solution zincique est très-sensible à l'action de l'oxygène.

Voici comment j'opère pour isoler un produit défini. Le liquide (un demi-litre environ) est versé dans un ballon de 2 litres aux trois quarts plein d'alcool concentré; on bouche hermétiquement; il se forme de suite un premier dépôt cristallin, adhérent aux parois, en grande partie formé de sulfite double de zinc et de sodium, mélangé à une certaine proportion du produit actif dont la majeure partie reste en solution alcoolique; en effet, aussi bien la solution alcoolique que les cristaux précipités jouissent du pouvoir décolorant. Lorsqu'on traite le dépôt par l'eau il se dissout partiellement en laissant un abondant résidu cristallin de sulfite double peu soluble. Le *liquide alcoolique* clair, décanté dans un flacon qu'il doit remplir complétement, et bien bouché, est abandonné à lui-même dans un endroit frais. Au bout de quelques heures, ou même plus tôt (selon la concentration du bisulfite employé), il se prend presque en masse cristalline composée d'un feutrage de fines aiguilles incolores. On jette le tout sur une toile et on exprime rapidement; il reste sur la toile une quantité relativement peu abondante de matière solide, active, tandis que l'alcool filtré est complétement dépourvu du pouvoir décolorant.

La masse humide ainsi obtenue s'échauffe instantanément : aussi faut-il se *hâter* de la mettre dans le vide aussi parfait que

possible. Une fois secs, les cristaux effleuris sont transformés en une poudre blanche qui supporte l'action de l'oxygène sans s'échauffer et sans perdre son activité. Cette substance est très-soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool étendu, insoluble dans l'alcool fort. Elle ne contient que très-peu de zinc, 1,5 à 2 p. 100, quantité insignifiante et qui ne peut être attribuée qu'à la présence d'une petite proportion de sulfite double. Il est du reste facile de l'éliminer entièrement en redissolvant les cristaux exprimés dans très-peu d'eau et en reprécipitant par l'alcool; nous verrons en outre plus loin que le même corps peut être obtenu avec le bisulfite de soude seul sans l'intervention d'aucun autre métal. Il est donc évident que le zinc n'entre pas dans la composition des cristaux actifs.

Ces cristaux, après leur oxydation à l'air, laissent un résidu *uniquement* formé de bisulfite de soude, et l'oxydation n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz sulfureux ou autre.

Leur solution décolore instantanément et énergiquement le sulfate d'indigo et le tournesol, précipite de l'hydrure de cuivre avec le sulfate de cuivre, de l'argent avec le nitrate d'argent.

Ils ont une saveur chaude qui rappelle en tout celle du bisulfite; séchés dans le vide et chauffés dans un tube, ils fournissent un peu d'eau, du soufre, de l'acide sulfureux et un résidu formé de sulfate et de sulfure de sodium.

L'analyse de ces cristaux secs a donné des nombres qui se rapprochent beaucoup de ceux que donnerait le bisulfite de soude S^2O^4NaO (notation ancienne). Le dégagement d'eau pendant la calcination du sel *sec* et la mise en liberté du soufre indiquent la présence de l'hydrogène dans ce composé, et c'est cet hydrogène, faiblement combiné, qui donne au corps *toutes les propriétés* de l'hydrogène naissant.

Ce corps est le sel de soude d'un acide particulier, différant de l'acide sulfureux par la substitution de H à O. Sa formule, dans l'ancienne notation, doit être écrite

$$S^2O^3H.NaO;$$

dans la nouvelle notation elle serait

$$\left.\begin{matrix} SO''H \\ Na \end{matrix}\right\} \Theta.$$

Au contact de l'air, nous avons

$$S^2O^3HNaO + O^2 = S^2O^4NaO + HO.$$

L'acide libre supposé anhydre serait S^2O^3H et représenterait de l'acide sulfureux S^2O^4 dans lequel 1 équivalent d'oxygéne se trouve remplacé par 1 équivalent d'hydrogène.

Cet acide, qui est beaucoup moins stable que son sel de soude, se forme dans l'action de l'acide sulfureux sur le zinc :

$$S^2O^4 + Zn^2 + 2HO = S^2O^4.2ZnO + H^2,$$
$$S^2O^4 + H^2 = S^2O^3H, HO.$$

On l'obtient aussi en ajoutant de l'acide sulfurique étendu (1 équivalent par litre), ou de l'acide oxalique aux cristaux. Il se forme ainsi une liqueur d'un beau jaune orangé foncé, douée d'un pouvoir décolorant intense. Cette liqueur se trouble bientôt, dépose du soufre et se décolore.

En employant le bisulfite, l'augmentation du pouvoir décolorant mesuré, au moyen d'une solution d'hypermanganate, a toujours été trouvée égale au tiers du pouvoir décolorant de la solution primitive de bisulfite. Ce résultat et le premier confirment entièrement ma manière de voir. En prenant, en effet, comme unité le pouvoir réducteur de 1 équivalent d'acide sulfureux, on a

$$2S^2O^4 + Zn + 2HO = S^2O^4Zn^2O^2 + S^2O^3H.HO :$$

le premier membre (zinc à part) renferme 2 unités décolorantes; le second en contient 3, différence = 1, moitié de 2;

$$3(S^2O^4NaO) + Zn^2 + H^2O^2$$
$$= (SO^2NaO)^2 + (SO^2ZnO)^2 + S^2O^3H.NaO + HO :$$

le premier membre (zinc à part) contient 3 unités décolorantes; le second en renferme 4, différence = 1, le tiers de 3.

En raison de sa composition et de son mode de formation, je propose de donner à cet acide le nom d'ACIDE HYDROSULFUREUX, le sel étudié plus haut étant de l'hydrosulfite de soude.

La formation de l'hydrosulfite de soude a lieu également en remplaçant le zinc par d'autres métaux qui décomposent l'eau sous l'influence des acides (fer, manganèse, magnésium). Dans toutes ces expériences, il est facile de s'assurer que la production d'hyposulfites n'est qu'un phénomène consécutif secondaire dû à la destruction lente et spontanée de l'hydrosulfite de zinc on a effet :

$$S^2O^3HNaO = HO + S^2O^2NaO.$$

Lorsqu'on met du bisulfite de soude dans un vase poreux de pile, celui-ci étant placé lui-même dans de l'eau acidulée à l'acide sulfurique, et qu'on électrolyse le liquide en immergeant le pôle négatif dans le bisulfite, on constate un dégagement d'oxygène au pôle positif, tandis qu'aucun dégagement gazeux n'a lieu au pôle négatif ; en même temps le bisulfite devient décolorant et actif en se chargeant de plus en plus d'hydrosulfite.

Il suffit même de remplacer, dans la pile de Bunsen, l'acide nitrique par du bisulfite de soude pour constater le fait ; on forme ainsi un couple qui ne le cède pas beaucoup en intensité au couple Bunsen, et qui se maintient constant assez longtemps.

Recherches concernant les microzymas du sang et la nature de la fibrine ;

Par MM. A. Béchamp et A. Estor.

Le 15 février 1869, nous avons eu l'honneur d'annoncer à l'Académie la conclusion d'une série d'expériences qui était ainsi conçue : « Ce qu'on appelle la fibrine du sang n'est qu'une « fausse membrane, formée par les microzymas du sang « associés par une substance qu'ils sécrètent à l'aide des « éléments albuminoïdes de ce liquide. » Nous pouvons, aujourd'hui, faire connaître les faits principaux qui autorisent cette conclusion.

Dans une série de Communications, nous avons montré

l'importance des microzymas dans le fonctionnement des cellules (du foie en particulier); nous devions, naturellement, nous préoccuper de leur présence et de leur rôle dans le liquide sanguin. Guidés par les faits déjà publiés par nous, nous avons cherché les microzymas dans le sang; nous les y avons toujours trouvés. Il existe, dans le sang de tous les animaux que nous avons examinés (chien, chat, bœuf, lapin, reptiles), un nombre infini de granulations moléculaires mobiles, ayant tous les caractères des microzymas. Pour que l'observation soit concluante, il faut qu'elle porte sur du sang sortant des vaisseaux, avant la formation du caillot, avant la formation de la fibrine, et surtout sur du sang que l'on sait donner peu de cette substance : le sang des animaux très-jeunes est dans ce cas. Nous nous sommes ordinairement servis de petits chats de trois à quarante jours. Au milieu des globules, on voit toujours, dans ces conditions, un nombre innombrable de microzymas. Ils sont assez semblables à ceux du foie; ils sont cependant plus petits et plus transparents que ces derniers. C'est, sans doute, à cause de la ténuité et de leur transparence qu'ils ont échappé généralement à l'observation des histologistes. Après leur action sur la fécule et sur le sucre de canne, et leur transformation à l'état de chapelets de deux à vingt granulations, ils sont positivement insolubles dans l'acide acétique et dans la potasse au dixième. Dans le sang et dans la fibrine récente, ils sont déjà très-ténus et transparents; après l'addition de l'acide acétique, ils le deviennent à un tel degré qu'il est difficile de se prononcer sur leur résistance à l'action du réactif.

Des granulations moléculaires dans la fibrine. — Dans le sang défibriné, la presque totalité des granulations moléculaires a disparu; que sont-elles devenues? Elles sont dans la fibrine. Dans certains cas, l'observation directe suffit à la démonstration : la petite quantité de fibrine fournie par le sang des petits chats se présente sous la forme de petits lambeaux minces et transparents dans lesquels le microscope (obj. 7 de Nachet) montre clairement les microzymas : on dirait de la mère de vinaigre très-finement granuleuse. Mais c'est surtout par l'etude de leur évolution ultérieure que les renseigne-

ments les plus instructifs nous ont été fournis. Ces microzymas, comme tous ceux que nous avons déjà étudiés, se transforment en chapelets de granulations et en bactéries : on peut, en quelque sorte, suivre de l'œil ces évolutions.

Disposition des expériences. — Nous recevons le sang dans un peu d'eau créosotée (afin d'annihiler les influences étrangères), et aussitôt que, par le battage, la fibrine est séparée, nous la lavons dans un courant rapide d'eau, à laquelle on ajoute souvent de l'eau créosotée. Lorsque le lavage est parfait, qu'elle est complétement blanche, sans la toucher avec les doigts, on l'introduit :

a. Dans de l'empois de fécule créosoté, préparé au moment de s'en servir ;

b. Dans de l'empois de fécule créosoté additionné de carbonate de chaux, préparé lui-même, au même instant, dans des liqueurs bouillantes et créosotées ;

c. Dans du sucre de canne dissous à l'ébullition et créosoté ;

d. Dans la même eau sucrée créosotée additionnée de carbonate de chaux, préparé, comme ci-dessus, au moment même.

Les fioles contenant les mélanges sont aussitôt hermétiquement bouchées, et placées dans une étuve dont la température varie de 25 à 35 degrés. Voici ce que l'on observe :

L'empois est rapidement fluidifié, souvent au bout de cinq à six heures, douze à vingt-quatre heures au plus : la fluidification précède généralement toute apparition de formes différentes des microzymas qui composent la fibrine ; puis la fibrine disparaît à son tour, elle se désagrège de plus en plus, et à sa place on trouve bientôt toutes les formes intermédiaires entre le microzyma et la bactérie.

Dans l'eau sucrée, les choses se passent généralement de la même manière, relativement à l'évolution des microzymas de la fibrine ; on note seulement que le phénomène s'y produit plus lentement et que le sucre ne se trouve interverti que lorsque l'évolution a eu lieu

La présence du carbonate de chaux n'a d'autre effet que de hâter l'apparition des diverses phases du phénomène.

Telle est la marche générale : on peut seulement noter de légères différences, qui paraissent tenir a l'âge et à l'espèce de l'animal, à la région dont le sang provient et à son état veineux ou artériel.

Dans la plupart des cas, cette disparition de la fibrine est trop rapide pour une observation minutieuse des faits. Un moyen de la ralentir nous est offert par la propriété que possèdent les microzymas de la fibrine, de n'être pas tués par la température de l'eau bouillante. Parmi les nombreuses expériences que nous avons tentées, nous en choisissons une qui peut, en quelque sorte, servir de type.

On place une canule dans la veine crurale d'un chien de taille moyenne, et l'on recueille environ 60 grammes de sang dans une capsule de porcelaine, contenant déjà quelques centimètres cubes d'eau distillée créosotée. Ce sang est immédiatement battu : on sépare ainsi une certaine quantité de fibrine, qui est lavée, comme il a été dit, avec de l'eau distillée créosotée. Cette fibrine est mise à bouillir pendant cinq minutes avec de l'eau distillée créosotée; elle est alors introduite dans l'empois créosoté et bouillant. La fiole est fermée, le mélange étant encore à l'ébullition, puis mise à l'étuve. Le lendemain, aucune trace de liquéfaction ne s'est encore manifestée; le surlendemain, la liquéfaction est commencée; le troisième jour, l'empois est encore légèrement visqueux. On se livre cependant à un examen qui donne les résultats suivants : dans le liquide, bon nombre de bactéries; dans quelques fragments ténus de fibrine et transparents, on voit très-nettement les microzymas, des microzymas un peu allongés et des bactéries. Un bâtonnet, formé de trois bactéries bout à bout, se détache, au moment même de l'observation, d'un petit amas composé d'une foule d'autres petits bâtonnets semblables, et se meut dans le liquide avec le balancement caractéristique. D'autres fois, il nous est arrivé de voir de longs chapelets se détacher d'une plaque formée simplement de granulations, et les granulations du chapelet faisant nettement suite à un certain nombre de granulations de la plaque.

La fibrine, en cela comparable à *la mère de vinaigre*,

est donc une sorte de membrane formée des microzymas du sang, puisque, comme elle, dans des circonstances déterminées, elle fournit des bactéries, grâce à l'évolution de ces microzymas.

La formation du caillot et la séparation de la fibrine du sang, de même que d'autres phénomènes du même ordre, autrefois difficilement expliqués, le sont aujourd'hui par une cause purement physiologique.

Il reste maintenant à indiquer le mode d'action des microzymas du sang, en tant que ferments organisés. Un prochain travail démontrera que leur fonction varie ave les diverses phases de leur évolution. Dans les premiers temps, ils se bornent à produire la zymase, qui fluidifie la fécule; ensuite, en présence du carbonate de chaux pur, et tandis qu'ils évoluent, ils se comportent à la fois comme ferment alcoolique, acétique, butyrique et lactique (1).

Conformément à ces faits, il est impossible de ne pas admettre l'organisation des microzymas, dans le même sens que l'organisation de la cellule, c'est-à-dire un contenant enfermant un contenu. Il est tout aussi impossible de considérer des organismes aussi actifs comme sans fonction dans le sang. Dans un prochain travail, nous essayerons de montrer quel lien rattache le globule sanguin et sa fonction aux mycrozymas.

Note sur une nouvelle poudre à tirer,

Par M. Brugère.

Le picrate d'ammoniaque, au contact d'un corps en ignition, ne détone pas, comme la plupart des autres picrates; il s'en-

(1) Un grand nombre d'expériences, servant de témoins, nous ont prouvé que rien d'étranger n'intervenait dans nos essais. D'ailleurs, nous avons pu conserver, sans altération aucune, sans transformation de ses granulations moléculaires, pendant plus de six mois, de la fibrine dans l'eau distillée créosotée.

flamme sans explosion, brûle lentement avec une flamme rougeâtre et laisse un fort dépôt de charbon.

Nous avons eu l'idée d'associer ce corps si riche en gaz avec du salpêtre, et nous avons ainsi obtenu des *poudres lentes*, dont la vitesse de combustion varie suivant les proportions des deux composants. Celle qui nous a paru devoir donner les meilleurs résultats comme poudre à tirer est formée de :

54 parties de picrate d'ammoniaque,
et de 46 parties de salpêtre.

Dans la combustion de ce mélange, tout le charbon est brûlé; le résidu ne comprend que du carbonate de potasse. La formule suivante explique la réaction :

$$C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}AzH^{4}O^{2} + 2(KO, AzO^{5})$$
$$= 10CO^{2} + 6Az + 6H + 2(KO, CO^{2}).$$

(Nous admettons, ce qui est sensiblement vrai, que les produits gazeux provenant de la combustion de cette poudre, dans une capacité fermée, ne comprennent, à l'exception de l'acide carbonique, que des gaz permanents.)

D'après ces équivalents, 100 grammes de cette poudre devraient fournir, en brûlant, $38^{gr},86$ de carbonate de potasse et $69^{gr},14$ de pouduits gazeux occupant, à la température zéro et sous la pression normale, un volume de $52^{lit},05$; mais nous avons reconnu que, dans la pratique, la proportion de gaz est moins forte, et que le volume gazeux produit par 100 grammes de poudre n'est que de 48 litres. 100 grammes de poudre ordinaire, d'après MM. Bunsen et Schischkoff, donnent, par leur combustion, $68^{gr},06$ de résidu solide, et $31^{gr},38$ de produits gazeux, qui, à zéro, sous la pression normale, occupent un volume de $19^{lit},094$. On voit donc que le rapport des volumes gazeux produits par la combustion de ces deux poudres est $\frac{48}{19,094}$ ou 2,5 environ.

La poudre au picrate d'ammoniaque, dont nous venons d'indiquer la composition, s'enflamme, avec détonation, par l'approche d'un corps en ignition; mais elle ne détone sous l'action

d'aucun choc. Chauffée avec précaution (dans un bain de sable, par exemple), elle ne subit aucune modification jusqu'à la température de 150 degrés: elle prend alors une teinte rouge-orangée. A 190 degrés, le picrate d'ammoniaque commence à se volatiliser sous la forme de vapeurs jaunes, devenant plus épaisses à mesure que la température s'élève; à 300 degrés, le salpêtre fond, et à 310 degrés l'explosion a lieu. Si l'on prend le soin de maintenir la température entre 200 et 250 degrés, on peut, par volatilisation, enlever tout le picrate d'ammoniaque.

Cette poudre, réduite à l'état de *galette*, brûle avec une vitesse moyenne de 0^{m},006 par seconde (la vitesse de combustion de la poudre ordinaire dans le même état est de 0^{m},011 par seconde). Nous ne connaissons pas encore sa température de combustion; mais nous nous proposons de la déterminer plus tard, et de la comparer à celle de la poudre ordinaire.

Soumise à l'action prolongée de l'eau, elle se décompose et donne naissance à du picraté de potasse et à de l'azotate d'ammoniaque.

D'après les expériences que nous avons faites pendant quatre mois, soit dans notre laboratoire, soit au polygone de l'École d'artillerie de Grenoble, nous pensons que la poudre au picrate d'ammoniaque présente sur la poudre ordinaire les avantages suivants:

1° *Elle est plus homogène*; par suite, *les effets qu'elle produit sont plus réguliers*. Elle est, en effet, formée de deux corps qui, cristallisant facilement, peuvent être obtenus dans le plus grand état de pureté.

2° *Elle est moins hygrométrique:* 2 grammes de cette poudre, desséchés à la chaux vive et exposés ensuite à l'air de notre laboratoire, ont absorbé 0^{gr},007 d'eau, tandis que 2 grammes de poudre ordinaire, placés dans les mêmes conditions, en ont absorbé 0^{gr},025.

3° *A égalité de poids, l'effet produit est beaucoup plus considérable.* Nous avons, à différentes reprises, tiré plusieurs cartouches dans un fusil Chassepot, et nous avons reconnu que 2^{gr},60 de cette poudre communiquaient à la balle la même vitesse que la charge réglementaire (5^{gr},50 de poudre ordinaire).

Nos cartouches étaient ramenées à la longueur réglementaire, au moyen de douze petites rondelles interposées entre la charge et la balle; ces rondelles absorbaient naturellement une partie notable de la force développée par les gaz de notre poudre.

4° *Le résidu solide est moindre* (le quart environ, à égalité d'effet produit).

5° *Le résidu, formé presque exclusivement de carbonate de potasse, est sans action sur les métaux.*

6° *La fumée est presque supprimée et n'a aucune odeur.* Celle qui se produit est due à un nuage de vapeur d'eau, provenant de la combinaison de l'oxygène de l'air avec l'hydrogène à l'état naissant.

Quant à la dureté des grains, à leur densité et à la température à laquelle ils s'enflamment, elles sont sensiblement les mêmes pour cette poudre et pour la poudre ordinaire.

La poudre au picrate d'ammoniaque coûte actuellement 4 francs le kilogramme. A égalité d'effet produit, les prix de revient de cette poudre et de la poudre ordinaire diffèrent très-peu.

Les expériences de tir que nous avons faites ne sont pas encore assez nombreuses pour nous permettre d'avoir des données certaines sur toutes les propriétés de la poudre que nous avons étudiée; mais nous nous proposons de les compléter et de les faire sur une plus vaste échelle, si, comme nous l'espérons, nous y sommes autorisés par son S. Exc. M. le ministre de la guerre.

Le picrate d'ammoniaque, uni au bichromate de potasse, donne une poudre qui ne nous a pas paru brisante; mais le résidu, formé de carbonate de potasse et de sesquioxyde de chrome, est considérable, et nous n'avons pas fait sur cette poudre d'expériences de tir.

En mélangeant

25 grammes de picrate d'ammoniaque,
67 — d'azotate de baryte,
et 8 — de soufre,

on obtient une poudre brûlant très-lentement et par couches successives. Sa vitesse de combustion est de $0^m,040$ par minute, c'est-à-dire vingt fois plus petite que celle de la poudre

ordinaire. La flamme qu'elle répand est excessivement vive, et possède un beau reflet vert. Ce mélange pourrait être employé, soit comme *feu de Bengale,* soit comme *artifice d'éclairage.* Il présenterait le grand avantage de donner peu de fumée en brûlant et de n'avoir aucune odeur.

Sur les sels de l'acide phénétolsulfurique;

Par MM. Opl et E. Lippmann.

On nomme *phénétol* l'éther éthylique du phénol $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$. — Nous l'avons préparé d'après la méthode de M. Cahours, en chauffant le phénol potassé avec de l'iodure d'éthyle, en presence de la potasse caustique, à 110 degrés centigrades en tube scellé. Le produit, ainsi obtenu, doit être agité à plusieurs reprises avec une lessive concentrée de potasse pour éloigner les dernières traces de phénol. Le phénétol ainsi préparé et convenablement desséché bout de 168 à 170 degrés centigrades, point d'ébullition un peu inférieur à celui indiqué par M. Cahours. Peut-être la matière préparée par lui renfermait-elle un peu de phénol, que l'on ne peut séparer par la distillation. Lorsqu'on ajoute peu à peu un égal poids d'hydrate d'acide sulfurique à de l'éther ainsi purifié, la masse se colore en rose; on chauffe au bain-marie pendant une heure à une heure et demie pour achever la réaction : au bout de ce temps tout le contenu du matras se prend en cristaux.

On fait dissoudre dans beaucoup d'eau, on précipite par l'hydrate de baryte, on éloigne l'excès de baryte par l'acide carbonique, on lave avec soin à l'eau bouillante les précipités et on évapore la dissolution. On obtient ainsi de beaux cristaux tabulaires et lancéolés d'un sel de baryte presque insoluble dans l'eau à froid, peu soluble à chaud :

	I.	II.	III,	$(C^6H^4SO^3C^2H^5O)^2Ba+4H^2O$.
C.	34,9	»	»	35,62
H.	3,1	»	»	3,03
Ba	»	25,7	»	25,04
H^2O.	»	»	12,34	11,78

Dans l'eau mère se trouve un sel de baryum dont l'acide est isomérique avec le précédent. Ce sel étant très-soluble dans l'eau, on peut facilement séparer les deux sels. Ceux de l'acide *phénétolparasulfurique* (c'est ainsi que nous appelons cette modification soluble) sont tous amorphes et, par suite, peu caractérisés. Il est facile de préparer par double décomposition, au moyen de ce sel de baryum, les autres sels de l'acide phénétolparasulfurique : ils sont tous amorphes.

Phénétosulfate de plomb. — On obtient ce sel en neutralisant l'acide libre par le carbonate de plomb; en évaporant la solution aqueuse, il cristallise en masse ressemblant à des choux-fleurs, tandis que du paraphénétosulfate de plomb reste en solution; le sel desséché à 130 degrés centigrades a été brûlé dans un courant d'air:

	.	II.	$(C^6H^4SO^3C^2H^5O)^2Pb$.
C.	30,3	»	31,0
H.	3,07	»	2,9
H.	»	34,1	33,8

Phénétosulfate de potassium, $\left.\begin{matrix} C^6H^4SO^3K \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + H^2O$. — On décompose le sel de baryum par le carbonate de potassium. On filtre la solution chaude pour la séparer du carbonate de baryum et on évapore. Ce sont de grandes aiguilles soyeuses facilement solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'alcool absolu bouillant. En le faisant cristalliser dans ce véhicule, on le sépare d'un excès de carbonate de potassium :

	I.	II.	III.	$\left.\begin{matrix} C^6H^4SO^3H^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + H^2$
C.	37,1	»	»	37,1
H.	3.5	»	»	3,
K.	»	15,79	»	15,11
Eau de cristallisation.	»	»	7,86	6,9

Le phénétosulfate d'argent est entièrement décomposé pendant l'évaporation, il se sépare de l'argent : on n'a pu réussir à préparer l'éther au moyen du sel de potassium et de l'iodure d'éthyle.

Sur les spectres de quelques corps composés dans les systèmes gazeux en équilibre ;

Par MM. Berthelot et F. Richard.

1. Le feu électrique résout tous les corps composés dans leurs éléments ; à l'inverse, il forme un certain nombre de composés. Entre ces deux actions contraires, il s'établit parfois un équilibre déterminé, équilibre très-nettement caractérisé pour l'acétylène et pour l'acide cyanhydrique, et qui a été l'objet des recherches récentes de M. Berthelot. Ainsi se forment divers systèmes gazeux, dont la composition demeure désormais invariable sous l'action prolongée du feu électrique. Nous avons pensé que l'analyse spectrale de semblables systèmes pourrait offrir un intérêt particulier et qu'elle apporterait peut-être de nouvelles lumières à la question si controversée des spectres des corps composés. En effet, on écarte ainsi les complications dues aux changements successifs de la composition de gaz sous l'influence de l'étincelle.

2. Le spectre des composés carbonés, en particulier, a été l'objet des recherches de nombreux physiciens. M. Swan a reconnu d'abord, et dès 1856 (1), que toutes les flammes hydrocarbonées fournissent un même spectre, d'un caractère tout spécial. En 1862, M. Attfield (2) a démontré que ce spectre est celui du carbone (3), car il est commun aux flammes hydrocarbonées, à celles du cyanogène, de l'oxyde de carbone, du sulfure de carbone ; enfin, il apparaît dans ces divers gaz en vapeurs traversés par l'étincelle électrique. MM. Plücker et Hittorf (4), dans un Mémoire justement classique, sont arrivés à la même conclusion, spécialement pour le gaz des marais,

(1) *Edinb. Phil. Trans.*, t. XXI, p. 411.

(2) *Philos. Trans.*, 1862, p. 221.

(3) Superposé à celui de l'hydrogène, ou de l'azote, ou du soufre, suivant le composé mis en expérience.

(4) *Philos. Trans.*, 1865.

le gaz oléfiant, le méthyle et l'acétylène (1), et ils ont donné une magnifique figure des spectres du carbone. M. Morren a dessiné le même spectre, de son côté. Après avoir cru d'abord à l'existence distincte d'un spectre d'hydrogène carboné dans la combustion, ce savant physicien est revenu sur sa première opinion (2); d'après de nouvelles expériences publiées en 1865, il a adopté la conclusion de M. Attfield. Le cyanogène et l'acétylène entre autres, lui ont fourni tous deux le spectre du carbone. Si nous entrons dans ces détails, c'est afin de bien préciser l'état actuel de la question.

3. Nous avons étudié d'abord le spectre de l'acétylène. D'après les expériences de l'un de nous, l'acétylène pur est décomposé par l'étincelle; mais la décomposition s'arrête, lorsque la proportion de l'hydrogène libre est devenue suffisante. L'excès d'hydrogène nécessaire pour assurer la stabilité de l'acétylène change avec la pression. Sous une pression de $0^m,100$, le mélange en équilibre renferme 3,5 centièmes d'acétylène. Ce même mélange est encore en équilibre sous une pression de quelques millimètres.

Nous nous sommes placés au delà de ces limites et nous avons expérimenté sur un mélange d'hydrogène et d'acétylène renfermant 1,7 centième du dernier gaz. Ce mélange a été introduit dans un tube de Plücker, où l'on a fait le vide à quelques millimètres; puis on y a fait passer une série d'étincelles, à l'aide d'une forte bobine d'induction. La lumière rosée qui s'est produite a été analysée à l'aide d'un spectroscope à deux prismes, de façon à étaler convenablement le spectre.

La dispersion peut être définie par les chiffres suivants. La double raie jaune du sodium occupait la division 50 du micromètre; $H\alpha = 13,5$; $H\beta = 144,5$; $H\gamma = 229$.

Le spectre de notre mélange gazeux a présenté:

1° Les raies brillantes de l'hydrogène;

2° Les raies et les bandes lumineuses du carbone, conformes au spectre de l'oxyde de carbone dessiné par MM. Plücker et

(1) *Même Mémoire*, p. 19 et 27.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IV, p. 308 et 310; 1865.

Hittorf, et au spectre du carbone de M. Morren. Nous avons vérifié l'exactitude remarquable de ces dessins, en opérant sur un tube de Plücker rempli d'oxyde de carbone raréfié.

3° En outre, nous avons reconnu l'existence d'un groupe particulier de bandes et de raies, qui n'ont été signalées, à notre connaissance, par aucun observateur. En effet, depuis le jaune jusqu'au vert on aperçoit une multitude de bandes étroites et brillantes, équidistantes ou à peu près, séparées par de fines raies noires. Le tout offre l'aspect d'une série de cannelures délicates et extrêmement resserrées : elles sont surtout manifestes à partir de la division 25 de notre micromètre et jusque vers la division 65. La portion jaune du spectre, voisine de la raie du sodium, les présente avec le plus grand éclat. Dans les spectres du carbone dessinés soit par MM. Plücker et Hittorf, soit par M. Morren, aucune raie ou bande n'est figurée dans cette portion jaune du spectre, comprise entre le groupe *a* et le groupe *b* des premiers auteurs.

Le même groupe de raies et de bandes peut être observé, dans un tube de Plücker, avec l'hydrogène renfermant trois millièmes d'acétylène. On l'observe également avec l'hydrogène mêlé de vapeur de benzine, circonstance dans laquelle celles des nouvelles raies qui sont situées dans le vert deviennent un peu plus brillantes qu'avec l'acétylène pur, mais sans changer de place. Ce cas rentre d'ailleurs dans le précédent, puisque le mélange de benzine et d'hydrogène se change en acétylène sous l'influence de l'étincelle.

Au contraire l'oxyde de carbone pur ne fournit point ce groupe de raies ; l'oxyde de carbone mêlé d'hydrogène ne le laisse non plus apercevoir que d'une manière nulle à peu près insensible ; on sait que dans ce dernier mélange l'acétylène se forme, mais en proportion extrêmement faible. L'absence des raies de l'acétylène, dans un semblable mélange, nous a paru surtout décisive.

En raison de ces observations, nous regardons le groupe de raies et de bandes qui viennent d'être définies comme caractéristiques de l'acétylène.

Ces raies et bandes n'apparaissent que sous une pression très-faible. En opérant sous la pression de $0^m,760$, l'hydro-

gène renfermant quelques millièmes d'acétylène ne laisse guère apercevoir que les raies de l'hydrogène pur. Mais, sous cette même pression de 0^m,760, l'hydrogène, mêlé avec une forte proportion d'acétylène et traversé par l'étincelle, montre la réunion des raies de l'hydrogène avec les raies et bandes du carbone (c'est-à-dire de l'oxyde de carbone sous la même pression). A la place que les raies et bandes de l'acétylène occupaient sous une faible pression, le spectre est continu sous la pression de 0^m,760, les bandes étant sans doute superposées par suite de leur dilatation. Observons ici que le spectre de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire du carbone, sous la pression atmosphérique, diffère beaucoup du spectre du même corps observé dans un tube à gaz raréfié. Le spectre de l'azote change également, suivant qu'on l'observe sous la pression atmosphérique, ou sous une pression de quelques millimètres, ou bien enfin dans un état de raréfaction excessive. Les spectres multiples qu'un même corps présente sous diverses pressions peuvent être, ce semble, expliqués dans la plupart des cas par les maxima variables, qui résultent des superpositions successives d'un certain nombre de raies brillantes, de plus en plus dilatées à mesure que la pression augmente.

4° Nous avons également étudié le spectre des mélanges gazeux renfermant l'acide cyanhydrique. Ce composé se forme en effet lorsque l'acétylène et l'azote sont en présence et traversés par l'étincelle électrique. Mais les mélanges en équilibre qui se produisent ainsi sont complexes : ils contiennent à la fois de l'acide cyanhyprique, de l'acétylène, de l'hydrogène et de l'azote. Nous avons opéré sur divers mélanges formés d'acide cyanhydrique avec un excès d'hydrogène, mélanges dans lesquels l'acétylène apparaît aussitôt sous l'influence de l'étincelle. Ces mélanges, raréfiés dans des tubes de Plücker jusqu'à une pression de quelques millimètres et soumis à l'analyse spectrale, ont présenté :

1° Les raies de l'hydrogène ;

2° Les bandes et raies du carbone ;

3° Les fines cannelures et raies de l'acétylène, avec la même netteté que lorsqu'on opère sur un simple mélange d'acétylène et d'hydrogène ;

4° Certaines apparences, plus difficiles à préciser, mais qui paraissent dériver du spectre de l'azote, surtout dans la partie violette.

Mais nous n'avons réussi à définir sous cette pression aucun groupe de bandes ou de raies spéciales, qui puisse caractériser nettement l'acide cyanhydrique, lequel existe cependant dans ces mélanges en proportion considérable.

En opérant sous la pression atmosphérique, le spectre de l'étincelle, dans l'acide cyanhydrique mêlé avec un excès d'hydrogène, résulte essentiellement des spectres de l'hydrogène et du carbone superposés; si l'on ajoute à ces mélanges de l'azote pur, ou même de l'air, par portions successives, on voit apparaître en même temps le spectre de l'azote, lequel se renforce peu à peu, à mesure que la proportion de l'azote augmente, et finit par devenir prédominant : on voit surtout très-nettement les lignes vertes qui caractérisent ce gaz sous la pression atmosphérique.

Nous avons observé les mêmes phénomènes, en ajoutant peu à peu soit de l'azote, soit de l'air, à l'hydrogène mêlé de vapeur de benzine; ou bien encore en opérant sur l'air mêlé de vapeur de benzine en plusieurs proportions; malgré quelques diversités dans les apparences, qui mettent en évidence tel ou tel groupe de raies appartenant aux éléments, de préférence aux autres, nous n'avons réussi à définir dans ces divers mélanges aucun système de raies ou de bandes particulières.

L'exécution des expériences qui précèdent a été singulièrement facilitée par le concours des ressources combinées du Laboratoire de recherches de physique, institué à la Sorbonne, sous la direction de M. Jamin, et du Laboratoire de recherches de chimie organique, institué au Collége de France. C'est en se prêtant un mutuel appui dans leurs travaux que les savants peuvent justifier l'appui éclairé de l'administration de l'instruction publique, par des progrès plus rapides dans la recherche de la vérité.

Sur l'alcool butylique primaire et normal;

Par MM. Ad. Lieben et A. Rossi.

On connaît actuellement trois alcools butyliques isomères: 1° celui de fermentation (pseudopropylcarbinol), découvert par M. Wurtz, qui est un alcool primaire sans être le véritable homologue de l'alcool éthylique et propylique; 2° l'alcool butylique secondaire (éthylméthylcarbinol), que l'un de nous a obtenu en remplaçant par l'éthyle un atome d'hydrogène d'un composé éthylique, et qui est sans doute identique avec l'alcool, dit hydrate de butylène, préparé par M. de Luynes en faisant réagir l'acide iodhydrique sur l'érythryte; enfin 3° l'alcool butylique tertiaire (triméthylcarbinol) de M. Boutlerow.

En 1864, M. Schöyen a obtenu, par l'action du chlore sur le diéthyle, un chlorure C^4H^9Cl, qu'il a transformé en alcool. Il paraît cependant n'en avoir obtenu que des traces, puisqu'il n'en indique pas les propriétés et qu'il ne l'a pas analysé. Il s'est contenté de l'oxyder, et a pu préparer ainsi une petite quantité de butyrate de chaux. Ce travail laissait bien entrevoir la formation et l'existence probable de l'alcool butylique normal (propylcarbinol), mais on ne peut guère dire qu'il ait fait connaître ce corps. D'ailleurs, M. Schöyen croyait alors avoir obtenu l'alcool butylique de fermentation.

En partant de l'acide butyrique, nous avons réussi à préparer l'alcool butylique normal, différent de celui de M. Wurtz. A cet effet, nous avons commencé à préparer l'aldéhyde butyrique par la méthode de Piria et de M. Limpricht, en soumettant à la distillation sèche un mélange de butyrate et de formiate de chaux. En appliquant ensuite la méthode de M. Wurtz, nous avons pu transformer l'aldéhyde en alcool.

Quant à la préparation de l'aldéhyde butyrique, nous pouvons confirmer en général les indications de Michaelson. Cette aldéhyde bout vers 75 degrés et possède l'odeur suffocante et caractéristique des aldéhydes. Elle constitue la fraction la plus forte parmi celles qu'on obtient en soumettant le produit brut

à la distillation fractionnée. Elle est peu soluble dans l'eau ; en effet, elle exige vingt-sept parties d'eau pour s'y dissoudre. La potasse caustique produit une altération qui se manifeste par un changement d'odeur très-sensible. Aussi avons-nous eu soin, dans la transformation de l'aldéhyde en alcool, d'empêcher que la liqueur ne prenne jamais une réaction alcaline.

Pour effectuer cette transformation, nous avons dissous ou presque dissous l'aldéhyde dans l'eau et nous y avons introduit par petites portions l'amalgame de sodium en même temps que les quantités équivalentes d'acide sulfurique. On soumet enfin à la distillation et l'on sépare dans le liquide distillé une huile complétement insoluble de la solution aqueuse qui contient l'alcool. Cette huile, qui bout à une température élevée, ne se forme dans la réaction qu'en très-petite quantité. On extrait ensuite l'alcool butylique de la solution dans l'eau par une série de distillations successives. On recueille séparément la première fraction, formée de deux couches, dont la supérieure est l'alcool butylique, et l'on soumet la seconde fraction à une nouvelle distillation. Pour séparer plus complétement l'alcool, il convient d'ajouter du carbonate de potasse à chacune des premières fractions obtenues par les distillations successives. L'alcool ainsi préparé, desséché par du carbonate de potasse fondu et ensuite par le sodium, est presque pur, et passe à la première distillation entre 110 et 120 degrés.

La transformation de l'aldéhyde en alcool butylique se fait avec beaucoup de netteté, de manière qu'en opérant comme nous l'avons indiqué, on obtient les trois quarts de la quantité théorique. Il n'en est pas tout à fait ainsi de la réaction qui produit l'aldéhyde au moyen de l'acide butyrique. Le rendement en est néanmoins encore assez satisfaisant, de sorte qu'il n'y a aucune difficulté sérieuse à préparer des quantités considérables du nouvel alcool.

Voici maintenant les propriétés qui nous autorisent à considérer ce corps comme l'alcool butylique *normal* et primaire, véritable homologue de l'alcool éthylique et propylique et différent des trois alcools isomères qu'on connaît jusqu'à présent.

Il présente une odeur alcoolique semblable à celle de l'al-

cool butylique de fermentation; il est plus léger que l'eau et en exige un excès notable pour s'y dissoudre. Son point d'ébullition est à 115 degrés (l'alcool de fermentation bout à 109 degrés). Sa composition, établie par l'analyse, est représentée par la formule $C^4H^{10}O$. Le sodium s'y dissout en dégageant de l'hydrogène et en produisant un alcoolate cristallisé d'une remarquable stabilité à une température élevée. Traité par l'iode et le phosphore amorphe, l'alcool se transforme en un iodure C^4H^9I, qui a été analysé et qui bout à 127 degrés (l'iodure isomérique obtenu par M. Wurtz bout à 121 degrés). Enfin, soumis à l'oxydation par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, notre alcool a fourni de l'acide butyrique (dont nous avons analysé des sels d'argent), sans aucun autre acide volatil. Nous nous proposons de faire une étude plus approfondie du nouvel alcool et de ses dérivés, notamment aussi du cyanure de butyle, qui nous fournira probablement un nouvel acide valérique.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur l'acétate de méthylamine;

Par M. PERSONNE.

Les transformations que subissent les principes contenus dans le grain de café vert, sous l'influence de la chaleur, ont été peu étudiées jusqu'à présent; on savait seulement, d'après les recherches de MM. Boutron et Fremy, d'une part, et de M. Payen, d'un autre côté, que la substance brune amère et le principe aromatique sont produits par la décomposition de la portion du grain qui est soluble dans l'eau et qu'une grande partie de la caféine disparaît pendant la torréfaction, entraînée, disait-on, avec les produits volatils.

En grillant le café dans un appareil permettant de recueillir tous les produits volatils, M. Personne s'est assuré que si la caféine est entraînée avec eux, c'est dans une proportion si mi-

nime qu'elle ne peut être évaluée en poids, et qu'elle n'explique pas la perte considérable que subit ce principe lors d'une torréfaction faite avec soin ; perte qui est égale à près de la moitié de la caféine existant primitivement dans le grain; et il a réussi à démontrer que la caféine disparue s'était transformée en une base volatile, la méthylamine, qui a été découverte par M. Wurtz.

Voici les faits qui prouvent la transformation de la caféine en méthylamine pendant la torréfaction du café. Si la caféine pure est soumise à l'action de la chaleur, et si la vapeur passe à travers un tube chauffé à près de 300 degrés, et remplie de fragments de pierre ponce, il n'y a qu'une faible décomposition. Cette expérience tendrait donc à prouver que ce n'est pas la caféine qui fournit l'alcaloïde qui existe dans le café grillé. Mais on obtient un tout autre résultat si, au lieu d'agir sur la caféine pure, on expérimente sur cette substance lorsqu'elle est à l'état sous lequel elle existe dans le grain. Or, d'après M. Payen, la caféine se trouve dans le café à l'état de tannate, et en soumettant à l'action de la chaleur le tannate de caféine préparé avec le tannin de la noix de galle, on obtient de la méthylamine comme avec le café vert.

Il est facile d'obtenir la méthylamine du café grillé en distillant l'extrait de café, préparé avec de l'eau froide, avec une base faible comme la chaux; de même que l'addition de cet alcali à une infusion met immédiatement en liberté la méthylamine dont l'odeur ammoniacale est promptement appréciable. La liqueur alcaline ainsi obtenue est ensuite saturée par de l'acide chlorhydrique et évaporée à siccité ; le résidu est traité par de l'alcool rectifié, bouillant, qui dissout le sel de méthylamine dans un grand état de pureté. Ce sel, distillé avec un morceau de potasse, perd sa base qui reste dans l'eau, dans laquelle elle est très-soluble ; et enfin en saturant cette liqueur alcaline par de l'acide acétique, on obtient l'acétate de méthylamine qui peut être employé de la même façon que l'acétate d'ammoniaque. Cette base a été extraite du café en assez grande quantité pour être reconnue à ses propriétés physiques et chimiques et au chlorure double qu'elle forme avec le platine

L'existence de la méthylamine dans le café grillé étant par-

faitement démontrée, on peut se demander si cette substance ne serait pas le principe ou l'un des principes auxquels il faut attribuer l'action excitante du café.

En effet, ces propriétés stimulantes ne doivent pas être attribuées à la caféine, car, outre que le café vert ne possède pas ces qualités, on a vu que la caféine disparaît en partie pendant la torréfaction.

L'acétate de méthylamine a été administré expérimentalement à sept malades du service de clinique de M. le professeur Behier à la Pitié. Il résulte de ces expériences que l'acétate de méthylamine : 1° augmente la tension artérielle ; 2° qu'il a peu d'influence sur la fréquence du pouls ; 3° et que, dans certains cas, quand il est donné à haute dose, il rend le pouls irrégulier.

On peut ajouter que les observateurs qui ont étudié ses effets comparent son action à celle de l'acétate d'ammoniaque.

(*Bulletin thérapeutique.*)

Sur la préparation du sous-acétate de plomb cristallisé ;

Par M. JEANNEL.

Le sous-acétate de plomb solide ne figure pas dans les formulaires. M. Jeannel propose, pour sa préparation, le procédé suivant qui réussit très-bien :

Acétate de plomb neutre cristallisé.	6
Litharge pure en paillettes	2

On mêle le sel et l'oxyde par trituration, et on ajoute :

Eau distillée.	1

On fait chauffer dans une capsule de porcelaine en remuant doucement avec une baguette de verre. La fusion du mélange a lieu vers + 65°, et l'ébullition à + 102. Après deux ou trois minutes d'ébullition, on filtre au papier sur un entonnoir chauffé au bain-marie.

Le sous-acétate de plomb, ainsi obtenu, cristallise par refroidissement en belles houppes soyeuses, laissant une très-petite

quantité d'eau-mère. Il fournit une solution à 35° B., lorsqu'il est dissous dans le double de son poids d'eau distillée.

Cette préparation qui ne semble pas avoir une importance pratique bien grande, vu la facilité de préparation de l'extrait de saturne dans les pharmacies, en acquiert une beaucoup plus sensible lorsqu'il s'agit de médicaments à transporter au loin et pour lesquels il est utile de ménager le poids et l'encombrement. Pour les armées en campagne ou pour les provisions de la marine, par exemple, il serait très-avantageux de pouvoir se munir de sous-acétate de plomb solide, qu'on transformerait en extrait de saturne au fur et à mesure du besoin.

(*Journal de pharmacie de Bordeaux.*)

Sur l'incompatibilité du sulfate de quinine et de la digitale pourprée ;

Par M. Stan. Martin.

Un médecin avait prescrit à un malade l'usage du sirop de digitale préparé selon le Codex, et il l'avait fait additionner de sulfate acide de quinine.

Selon la pensée de ce docteur, cette préparation devait être claire et limpide. Comme elle contenait un précipité, il crut à une erreur et s'adressa à M. Stan. Martin pour en connaître le motif.

Les recherches de M. Stan. Martin conduisirent notre savant confrère à reconnaître qu'il s'était opéré dans ce médicament une réaction chimique, et que le tannin contenu dans la digitale s'était combiné à la quinine pour donner naissance à un tannate insoluble.

M. Stan. Martin en présence de ce fait et de beaucoup d'autres analogues, arrive à cette conclusion importante que les sels végétaux seront d'autant plus actifs qu'ils seront administrés seuls ou dissous dans l'eau. Le praticien qui prescrit une potion très-composée ne sait souvent à quelle substance il faut en attribuer l'action.

Formule d'un liniment au phénate de soude;

Par M. Perret, pharmacien à Moret.

Huile d'amandes douces	20	grammes.
Phénate de soude brut à 6 degrés	5	—

Mêlez et employez en onctions légères, le soir, avant de se coucher.

Suivant M. Perret, ce liniment réussit très-bien chez les personnes qui se coupent; il remplace même avec avantage le lycopode.

M. Perret prépare le phénate de soude en mélangeant à 100 grammes d'huile de houille brute et pesante 80 grammes de lessive caustique de soude à 36 degrés, étendant d'eau ensuite pour avoir un litre de solution marquant 6 degrés.

Formule de l'emplâtre maure;

Par M. le Dr Moulaud.

Emplâtre diachylon	3000	grammes.
Cire jaune	125	—
Poix-résine	125	—
Encens pulvérisé	150	—
Styrax	375	—
Mercure coulant	750	—

Le mercure doit être divisé à l'aide du styrax.

Cet onguent est employé à l'Hôtel-Dieu de Marseille pour guérir les brûlures au quatrième degré.

Pommade d'oxyde de zinc camphré;

Par M. le Dr Hardy.

Oxyde de zinc	4 à 8	grammes.
Camphre	2 à 4	—
Axonge	30	—

Mêlez.

En onctions, matin et soir, sur la peau pour faire cesser les démangeaisons provoquées par le lichen. T. G.

Procédé pour reconnaître la pureté des huiles d'olive; par M. le Dr Ramon Codina Langlies, pharmacien à Barcelone.

Dans les nombreux essais que nous avons pratiqués sur les huiles, nous n'avions pas trouvé jusqu'à présent de meilleur réactif que celui de Hauchecorne; aussi est-ce en le prenant pour base de nos recherches que nous avons institué un procédé qui permet de constater d'une manière certaine qu'une huile d'olive ne contient pas d'huile de graines et notamment d'huile de coton.

Ce procédé consiste dans l'emploi d'un réactif, composé de 3 parties d'acide azotique pur à 40 degrés et d'une partie d'eau distillée.

On opère avec un tube d'essais ou un petit flacon bouché à l'émeri; on mélange 3 grammes de l'huile à essayer avec 1 gramme de réactif et l'on chauffe au bain-marie.

Si l'huile est pure, le mélange devient plus clair et prend une couleur jaune comme l'huile épurée; si elle est falsifiée par des huiles de graines, elle prend de la transparence comme l'huile pure, mais se colore en rouge.

Avec 5 p. 100 d'huile de graine, la coloration rougeâtre est caractéristique; avec 10 p. 100 elle est décisive.

La réaction ne demande pas plus de quinze à vingt minutes; la coloration des huiles persiste pendant trois jours. B.

HYGIÈNE PUBLIQUE.

Lieux d'aisances perfectionnés établis dans les hôpitaux et hospices de Paris. (1)

Jusqu'en ces derniers temps, les lieux d'aisances, dans les

(1) Extrait d'une Notice de l'Administration générale de l'Assistance publique.

hôpitaux de Paris, étaient généralement établis d'après le système dit *à la turque*. Cette disposition, adoptée dans tous les établissements publics affectés à l'habitation d'un grand nombre de personnes, tels que les hôpitaux et hospices, casernes, lycées, colléges, écoles, etc., consiste simplement dans l'ouverture, au niveau du sol des cabinets, d'un orifice communiquant avec la fosse par un tuyau de chute; il a l'avantage de permettre de se servir du même cabinet, non-seulement pour l'usage ordinaire des lieux d'aisances, mais encore comme récipient toujours ouvert, où peuvent être versés, sans précaution, les bassins et les autres vases de service, contenant les liquides et les matières qui proviennent des salles de malades. Dans les quartiers consacrés aux hommes, le cabinet d'aisances, avec ses dalles de pierre inclinées vers le tuyau de chute, sert également d'urinoir.

C'est sans doute cette triple destination, assurément commode, qui a fait généraliser et maintenir, presque partout, un arrangement qui, sous tous les rapports, et surtout au point de vue de l'hygiène, laisse tant à désirer.

En effet, malgré de fréquents lavages à grande eau, malgré les soins les plus minutieux de propreté, la communication directe et permanente avec la fosse, l'imprégnation du sol et des murs par les matières et les urines, sont des causes inévitables de mauvaises odeurs, et même d'émanations putrides, qui se répandent dans les cabinets, et jusque dans les salles voisines et les escaliers. Pour en combattre les effets nuisibles ou tout au moins incommodes, on était obligé de laisser, en tout temps, les fenêtres des cabinets largement ouvertes, et cette pratique pouvait n'être pas sans danger pour les malades pendant la saison rigoureuse.

On a essayé aussi, dans des hôpitaux où fonctionnent des appareils de ventilation, d'atténuer ces inconvénients en disposant des orifices d'appel. Mais ce moyen, suffisant quelquefois par certaints états de la température, est impuissant à faire disparaître, d'une manière radicale, les émanations malsaines.

Il n'en saurait être autrement dès qu'il existe une communication directe, permanente ou seulement intermittente, des

cabinets avec les fosses étanches, dont l'emploi était généralement prescrit à Paris, avant celui des tinettes-filtres mobiles.

En effet, tandis qu'à Londres, à Vienne et dans d'autres villes, les matières s'écoulent immédiatement dans les égouts, entraînés par les eaux de pluie et de lavage, elles sont reçues, à Paris, dans des fosses en maçonnerie avec enduit en ciment. Ces fosses qui, dans les établissements publics notamment, sont d'une grande capacité et dont on n'effectue la vidange qu'à de longs intervalles, lorsqu'elles sont entièrement pleines, forment autant de vastes réservoirs où les matières en fermentation émettent incessamment des gaz qui s'élèvent par le tuyau de chute jusque dans les cabinets et dans les pièces voisines. Cet inconvénient existe même, quoique à un degré moindre, dans le système des caveaux avec tinettes, lorsque, constamment ou par intermittence, le tuyau de chute reste ouvert.

L'administration de l'Assistance publique s'est occupée, il y a quatre ans, de porter un remède efficace à cet état de choses, et elle a cherché, avec persévérance, la solution d'un problème que beaucoup de personnes regardaient comme insoluble. L'étude de quelques appareils employés en Angleterre, notamment de la cuvette inventée par le fabricant *Jennings*, et divers essais préparatoires ont conduit à constater, non-seulement l'insuffisance des cuvettes ordinaires dites *à l'anglaise*, mais encore la nécessité d'adopter des dispositions spéciales, pour chacun des usages auxquels les cabinets d'aisances ont servi jusqu'à ce jour. C'est dans cette division et dans la bonne installation des divers appareils que réside la nouveauté des arrangements dont les hôpitaux de Paris offrent l'exemple; car c'est en vain qu'on emploierait les moyens les plus perfectionnés, si le cabinet devait être consacré, comme antérieurement, à tous les usages.

Il a donc été reconnu que l'installation normale des lieux d'aisances devait comporter:

1° Un ou plusieurs cabinets, avec siége et cuvette;

2° Un vidoir destiné à recevoir le contenu des bassins des salles de malades et les eaux de lavage;

3° Des urinoirs particuliers, dans les services d'hommes, ou

une cuvette hydraulique, pour la toilette des femmes, dans les services qui leur sont consacrés.

Il a été reconnu également indispensable d'intercepter toute communication entre les cabinets et la fosse ou l'égout, au moyen de siphons convenablement disposés, ce qui a déterminé, comme conséquence, l'emploi d'un notable quantité d'eau, pour entraînement des matières et le lavage des appareils. Disons tout de suite que la consommation d'eau est cependant beaucoup moins onéreuse qu'on pourrait le croire au premier abord, car dans les systèmes si défectueux généralement employés aujourd'hui, on pratique des lavages à grande eau très-fréquents, qui exigent une dépense considérable de liquide.

C'est dans cet ordre d'idées qu'ont été installés tous les lieux d'aisances récemment établis ou reconstruits dans les hôpitaux Saint-Louis, Saint-Antoine, Necker, Lariboisière, de la Charité, de la Pitié et à la Maison de santé.

L'expérience de plusieurs années est venue montrer qu'il était possible, avec une surveillance suffisante et des appareils bien disposés, d'obtenir une propreté parfaite, et de préserver, d'une manière absolue, de toute odeur nuisible ou incommode, non-seulement les salles, mais les cabinets eux-mêmes.

Cabinets d'aisances.— Chacun des cabinets d'aisances établis à l'hôpital Lariboisière, dans des conditions qui peuvent être considérées comme normales, a de 0m,85 à 0m,90 de largeur sur 1m,20 de profondeur. Ce sont des dimensions parfaitement suffisantes, qu'on pourrait sans inconvénient augmenter un peu si les localités le permettaient, mais au-dessous desquelles il ne conviendrait pas de descendre.

Le siége est en chêne ciré; le plancher est également en chêne ciré que l'on doit entretenir avec soin. Les parois des cabinets sont en faïence, sur 0m85 de hauteur; la faïence surmontée d'une cloison en chêne de 0m,50. Les portes et les cloisons de séparation des cabinets ne descendent pas jusqu'au plancher. Le vide qui est ainsi ménagé près du sol a pour but de permettre la libre circulation de l'air. La hauteur totale des cloisons est de 1m,70.

La cuvette d'aisances que l'on a d'abord adoptée est due à un constructeur anglais (M. Jennings); elle est en faeïnce

blanche, et présente la forme d'un cône recourbé. Son ouverture mesure 0m,40 de long sur 0m,35 de large. Au-dessous, et faisant corps avec elle, est placé un siphon renversé aboutissant au tuyau de chute.

La communication entre la cuvette et le siphon peut être établie ou interceptée à volonté par la manœuvre d'un tampon qu'on soulève à la main au moyen d'une tige et d'un bouton.

La cuvette est maintenue à moitié pleine d'eau, de telle sorte que les matières tombent directement dans l'eau, et ne peuvent que très-rarement salir les parois. Aussi la cuvette se conserve-t-elle toujours propre et blanche, sans nettoyage spécial. Lorsqu'on soulève le tampon, l'eau existant dans la cuvette se précipite dans le siphon, et de là dans le tuyau de chute, entraînant les matières, sans qu'il puisse s'établir avec la fosse de communication pouvant donner issue aux gaz. Lorsque le tampon retombe sur son siége, la soupape d'admission de l'eau s'ouvre d'elle-même et donne passage à un flot d'eau qui vient de nouveau remplir à moitié la cuvette.

Cet appareil prévient donc, d'une manière absolue, l'arrivée des émanations insalubres. La communication avec la fosse est interceptée par deux couches d'eau distinctes qui forment un obstacle infranchissable aux gaz; dans l'ancien système, ces gaz ne manquent pas d'envahir les cabinets et même les salles.

L'appareil, tel qu'il est construit en Angleterre par M. Jennings, et tel qu'il a d'abord été employé en France, présente quelques inconvénients : il consomme beaucoup d'eau, environ 7 à 8 litres par manœuvre, et, de plus, il est assez fragile et d'une fabrication difficile, parce que la cuvette et le siphon sont en porcelaine d'un seul morceau.

Afin de réduire le volume d'eau, le tampon de fermeture qui se trouve dans un cylindre latéral à la cuvette a été remplacé par une valve qui vient s'appuyer sur la cuvette elle-même. Le volume d'eau est ainsi réduit à 3 ou 4 litres; et, de plus, le départ des matières devient plus facile.

Dans les nouveaux appareils, le siphon et le cylindre dans lequel se meut la tige de manœuvre, sont tous les deux en fonte galvanisée. La cuvette seule est en porcelaine, et est

mastiquée dans une rainure ménagée dans la fonte. On obtient ainsi le double avantage d'avoir des appareils plus solides et d'une fabrication moins compliquée.

Les matières versées dans les vidoirs tombent d'abord dans un appareil à bascule qui s'ouvre automatiquement quand il est chargé de liquides; elles passent ensuite dans un siphon plein d'eau, qui aboutit au tuyau de chute et intercepte, comme dans l'appareil Jennings, toute communication avec la fosse. Les cuvettes pour la toilette des femmes sont disposées de la même manière. Les eaux de lavage sont entraînées dans les égoûts de la ville; les fosses se trouvent ainsi débarrassées d'une cause grave d'insalubrité, et les vidanges nécessaires ne s'appliquent plus qu'aux matières solides, ce qui est à la fois un avantage et une économie.

Urinoirs.— Chaque urinoir, pour l'usage des hommes, est formé d'un fond et de parois latérales en ardoise. Une cuvette en faïence, de forme appropriée, est fixée sur le fond à la hauteur convenable; sur tout son pourtour se trouve une espèce de boudin creux, dans lequel l'eau arrive pour être projetée par de très-petits orifices sur les parois de la cuvette et les laver.

L'arrivée de l'eau est réglée automatiquement de la manière suivante :

Pour s'approcher de la cuvette, il faut monter sur une plaque en fonte placée au devant et qui s'abaisse d'un centimètre environ sous le poids du corps (1) Ce léger mouvement suffit pour déterminer l'ouverture d'un robinet qui projette l'eau dans la cuvette; lorsqu'on se retire, la plaque se relève et l'eau cesse d'arriver. Il en résulte qu'il n'y a de consommation d'eau que pendant le temps où l'appareil est en service. A ce moment, l'eau coulant très-abondamment entraîne l'urine, et comme elle est en quantité de beaucoup plus considérable, celle-ci la colore à peine. La dépense d'eau toutefois est moins

(1) Cette plaque est cannelée et prévient ainsi tout glissement : mais lorsque dans la saison où la température est élevée, le malade, en se retirant, a laissé tomber quelques gouttes d'urine, celle-ci fermente rapidement et exhale parfois une odeur ammoniacale très-prononcée. Pour rendre, dans ce cas, le lavage facile et efficace, on peut, avec avantage, couvrir la plaque de fonte d'un morceau de toile cirée.

grande que dans les urinoirs à écoulement d'eau continu, et le résultat obtenu est cependant préférable, parce que le lavage est infiniment mieux fait.

Des feuilles de tôle galvanisée sont fixées sur les parois et sur le fond de l'urinoir; elles sont inclinées vers la plaque et ramènent en avant les gouttes d'urine qui pourraient couler sur les ardoises. De cette manière, l'urine ne peut pénétrer derrière la caisse qui contient le mécanisme, ce qui a son importance, car le nettoyage de cette partie de l'appareil étant peu facile, les mauvaises odeurs et la putréfaction s'y produiraient aisément sans cette précaution. Cet appareil, comme tous ceux où l'eau séjourne dans les conduits intérieurs, doit être tenu à l'abri de la gelée.

TOXICOLOGIE.

Considérations critiques sur le traitement de l'empoisonnement par le phosphore au moyen de l'essence de térébenthine;

Par MM. Curie, D. M. et P. Vigier, Ph^en.

Nous avons fait quelques expériences sur l'action de l'essence de térébenthine dans l'empoisonnement par le phosphore. Les résultats auxquels nous sommes arrivés ne sont pas favorables aux espérances qu'avaient fait naître les communications de M. Personne.

Nous avons opéré sur des lapins et sur des chiens. Ils ont tous succombé.

Les expériences sur les lapins sont fort simples, parce que ces animaux ne vomissent pas, et nous avons pu ainsi constater chez eux que l'emploi de l'essence ne modifiait en rien la marche de l'empoisonnement par le phosphore, que des études antérieures nous avaient appris à connaître.

Les expérienees sur les chiens sont bien plus complexes, parce que ces animaux vomissent, et qu'on ne peut être sûr à un moment donné de la quantité du toxique absorbé.

Nous nous serions donc bornés aux expérimentations sur les lapins, selon nous suffisamment probantes, si nous n'avions pas tenu, pour éviter les objections, à nous mettre dans les conditions où s'était placé M. Personne.

Nous avons pu constater ainsi que les chiens vomissaient toujours une partie de la dose ingérée, quand même ils étaient à jeun, et que dans ce cas-là, ils pouvaient se rétablir aussi bien quand ils n'avaient pas pris d'essence que lorsqu'ils en avaient pris.

Nous avons vu en outre que, lorsqu'on avait soin de lier l'œsophage ou de remplacer approximativement les quantités rejetées par le vomissement, ces animaux ne tardaient pas à succomber malgré l'emploi de l'essence de térébenthine.

Tout nous porte à croire qu'il y a là une cause d'erreur dont M. Personne n'a pas assez tenu compte. N'aurait-il pas été un peu influencé par sa théorie de l'action du phosphore sur l'économie animale?

On sait que M. Personne pense que le phosphore agit simplement en s'emparant de l'oxygène du sang et cause la mort par une asphyxie qui en est la suite.

Imbu de cette idée, il devait être disposé à accueillir favorablement les observations qui sont venues indiquer l'essence de térébenthine comme un contre-poison du phosphore, puisque cette essence empêche la phosphorescence de ce corps.

Il y a pourtant de graves objections à faire à sa théorie.

La plus simple est celle relative à la dose de phosphore suffisante pour amener la mort.

En effet, d'après nos propres recherches, 8 milligrammes de phosphore tuent un lapin pesant 3 kilogrammes; et cet animal ne succombe qu'après un intervalle de trois à cinq jours. Or, quelle est la quantité d'oxygène que 8 milligrammes de phosphore peuvent soustraire au sang pour passer à l'état d'acide phosphorique, point d'oxydation le plus élevé?

Elle est exactement de 1 centigramme.

Pour que la théorie de M. Personne fût vraie, il faudrait donc que 1 centigramme d'oxygène enlevé au sang d'un lapin de 3 kilogrammes, c'est-à-dire à 200 grammes de sang environ,

rendît celui-ci asphyxiant, et ne pût être remplacé dans l'espace de trois jours, par la circulation pulmonaire!

De plus, s'il y avait asphyxie, le sang dans le système artériel serait noir, comme du reste l'a affirmé M. Personne; mais nous pouvons affirmer à notre tour, pour l'avoir maintes fois remarqué, qu'il reste rouge vif jusqu'à la mort. Ce que l'on constate facilement en ayant soin d'ouvrir l'animal au moment où il succombe.

Il est trop clair que si l'on attend un certain temps pour faire cette ouverture, le sang sera noir partout.

En résumé, nous avons le regret de n'être d'accord avec M. Personne ni sur sa théorie ni sur ses expériences, malheureusement pour l'humanité.

HISTOIRE NATURELLE.

Flore comparée du terrain siliceux de Sillé-le-Guillaume et du terrain calcaire de Coulie;

Par M. Crié, Pharmacien.

M. Crié, pharmacien à Sillé et botaniste autant que géologue, a eu l'heureuse pensée de comparer la végétation du canton de Sillé, qu'il habite, avec celle du canton de Coulie, contigu au premier, mais offrant cette différence capitale, qu'il s'étend presque exclusivement sur un sol de sédiment calcaire, tandis que celui de Sillé repose sur des terrains cristallisés essentiellement siliceux.

M. Crié avait reconnu, dans ses nombreuses herborisations, que bon nombre de plantes de Sillé manquaient à Coulie et réciproquement. Il savait d'ailleurs les différences profondes qui séparent, au point de vue géologique, les deux cantons contigus: de là la pensée, bien naturelle, de poursuivre dans ses détails une comparaison qui ne s'était d'abord présentée à lui que comme un aperçu général.

Aussi le travail de M. Crié se compose-t-il essentiellement

de deux longues listes de plantes appartenant à peu près exclusivement, l'une aux terrains à silicates (porphyre, etc.), l'autre aux formations calcaires (surtout jurassiques).

A la première liste appartiennent les espèces suivantes : *Ranunculus hederaceus*, *Helleborus viridis*, *Lepidium Smithii*, *Teesdalia Iberis*, *Cardamine sylvatica*, *Polygala depressa*, *Alsine tenuifolia*, *Radiola linoïdes*, *Hypericum pulchrum*, *H. humifusum*, *H. linearifolium*, *Geranium moschatum*, *Oxalis acetosella*, *Ulex nanus*, *U. europæus*, *Genista anglica*, *Spartium Scoparium*, *Ornithopus perpusillus*, *Sorbus aucuparia*, *Epilobium roseum*, *E. palustre*, *Lythrum Hyssopifolia*, *Sedum Cepæa*, *Umbilicus pendulinus*, *Chrysosplenium oppositifolium*, *Carum verticillatum*, *Conopodium denudatum*, *Adoxa moschatellina*, *Galium saxatile*, *Gnaphalium sylvaticum*, *Senecio sylvaticus*, *Cirsium anglicum*, *Lobelia urens*, *Wahlenbergia hederacea*, *Vaccinium Myrtillus*, *Erica tetralix*, *E. ciliaris*, *Veronica officinalis*, *Digitalis purpurea*, etc.

On compte au contraire exclusivement parmi les plantes des formations calcaires : *Helleborus fœtidus* ou pied de griffon, *Clematis vitalba*, dite herbe aux gueux, *Thalictrum minus*, *Iberis amara*, *Polygala calcarea*, *Althæa hirsuta*, *Anthyllis vulneraria*, *Eryngium campestre*, *Chlora perfoliata*, *Teucrium Botrys*, *T. Chamæpitys*, *Stachys germanica*, etc.

Deux plantes, le Buis (*Buxus sempervirens*), et la Digitale (*Digitalis purpurea*), sont comptées par notre savant et laborieux confrère M. Crié, le premier parmi les plantes silicicoles, le second parmi les espèces calcicoles, ce qui est en contradiction avec l'opinion commune. Or comme, en histoire naturelle, les exceptions ne confirment les règles qu'à la condition d'être expliquées, voici une hypothèse sur le premier cas, un fait quant au second cas.

Le Buis, quoique appartenant essentiellement, comme plante spontanée, aux terrains calcaires, peut être introduit dans les cultures reposant sur les formations granitiques, schisteuses ou sableuses, où souvent même il se naturalise. Or, il est extrêmement probable que le Buis des terrains siliceux de Sillé est non spontané, mais naturalisé ; il est possible même qu'il indique l'emplacement d'une ancienne station romaine, M. F. Le-

normand ayant établi, par de savantes recherches, que le Buis était le compagnon ordinaire des soldats romains dans leurs campements.

Quant à la Digitale, l'explication est plus simple, car, sans recourir à une naturalisation possible sous l'influence de la culture, il résulte de l'analyse de la roche sous-jacente au sol arable, roche qu'a bien voulu m'envoyer M. Crié, qu'elle ne contient que des traces (moins de 1/400) de chaux. Cette roche ne fait, en particulier, aucune effervescence avec les acides.

A part ces deux anomalies apparentes offertes par le Buis et la Digitale, les observations de M. Crié sont généralement concordantes avec celles faites par les botanistes dans des contrées fort diverses. Elles apportent de bons matériaux pour l'édification de la géographie botanique, science où beaucoup reste à faire, même après les importants écrits de Candolle, de Lecoq, de Thurmann, etc.

Un chapitre du travail de M. Crié est consacré à l'analyse comparative des eaux qui sortent des terrains granitoïdes de Sillé et des formations calcaires de Coulie. Ces analyses avaient un premier intérêt pour la botanique, les eaux des premiers terrains abritant certaines espèces (*Ranunculus hederaceus*, *Drosera*, *Elodea*) à l'exclusion de celles des seconds. Elles avaient d'ailleurs cet intérêt pour l'hygiène, l'agriculture et l'industrie qu'ont toujours les analyses des eaux. Inutile de dire que c'est à l'hydrotimétrie, cette rapide et pratique méthode à laquelle nous ont initiés MM. Boutron et Boudet, que M. Crié a eu recours. La plupart de ses essais ont été confirmés par M. Robinet, l'un des hommes qui ont le plus pratiqué la nouvelle méthode d'analyse. Or il ressort de toutes les analyses de M. Crié que les eaux des terrains anciens et de transition, granitoïdes, schisteux ou sables, sont très-légères (2°,5 à 6 degrés hydrotimétriques), tandis que celles des calcaires jurassiques, notablement chargées de chaux, sont généralement comprises entre 24 degrés et 44 degrés hydrotimétriques.

Enfin, le travail de M. Crié a une troisième partie consacrée à la *Faune* comparée des terrains de Sillé et de Coulie. Il y est fait la juste remarque que les mollusques à coquilles ne sont

relativement rares sur les terrains de Sillé que parce que le calcaire y manque pour la formation de leur test.

Un tableau synoptique, fort bien conçu et colorié, donne l'altitude des lieux, en regard des indications se rapportant à la géologie, à la botanique, à la zoologie et à la nature des eaux.

Les travaux du genre de celui dont nous venons de donner une idée sommaire ne sauraient être assez encouragés.

Le mémoire, très-étendu, de M. Crié, sera prochainement publié parmi ceux de la Société botanique de France.

CHATIN.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 1er DÉCEMBRE 1869.

Présidence de M. MIALHE.

Le procès-verbal de la séance précédente est lu et adopté.

M. Boudet, au nom de la famille de M. Boullay, remercie la Société de pharmacie de l'intérêt qu'elle a bien voulu porter au deuil de sa famille.

La correspondance manuscrite comprend les documents suivants :

1° Lettre de Mme Kirschleger, annonçant la mort de M. Kirschleger, professeur de botanique à l'École de pharmacie de Strasbourg.

2° Lettre de M. Ch. Pasquier, relative : 1° à une formule de la liqueur dite chartreuse; 2° à une méthode permettant de reconnaître la présence de la résine de gaïac dans la résine de jalap. MM. Poggiale et Lefort, sont chargés de l'examen de ce travail.

3° M. Charles Rigouts adresse à la Société une notice sur la vie et les travaux de Jean-Pierre Minckelers.

4° Lettre de M. Stanislas Martin, relative à la culture du badamier ou terminalier (*terminalia mauritania*). Cette lettre est accompagnée d'un échantillon de l'écorce de cet arbre.

M. S. Martin présente également un échantillon de riz du Brésil. Ce riz a la propriété de ne pas se déliter par une cuisson prolongée dans l'eau.

La correspondance imprimée comprend les documents suivants : 1° Journal de pharmacie de Lisbonne; — 2° Revue d'hydrologie médicale; — 3° Réformateur pharmaceutique; — 4° L'art dentaire; — 5° Journal de pharmacie de New-York; — 6° Journal de pharmacie d'Anvers; — 7° Journal de pharmacie de Londres; — 8° Journal de pharmacie et de chimie; — 9° Journal de chimie médicale; — 10° Compte rendu des travaux de la Société des sciences médicales de Gamat; — 11° Le chimiste et droguiste de Londres.

M. Eugène Caventou présente à la Société un mémoire concernant l'action à froid du permanganate de potasse sur la cinchonine.

M. Bussy présente de la part de M. Carles, préparateur à l'École de pharmacie deux notes relatives, l'une, à un procédé nouveau pour doser la quinine dans le quinquina; l'autre, à l'étude des causes qui peuvent faire varier la proportion de l'alcaloïde dans cette écorce. Ces deux notes sont renvoyées à l'examen d'une commission composée de MM. Jungfleisch, Roussin et Gobley.

A l'occasion de la première de ces deux notes, M. Baudrimont fait observer qu'il a essayé depuis longtemps l'emploi du chloroforme dans les essais de quinquina, mais qu'il n'a pas eu à s'en louer. Il ajoute que le carbonate de baryte fournit un excellent moyen de saturer les solutions acides de quinine.

L'ordre du jour appelle les élections pour le renouvellement annuel du bureau. M. Lefort est élu vice-président pour 1870; M. Méhu est nommé secrétaire annuel; M. Desnoix est continué à l'unanimité dans ses fonctions de trésorier.

MM. Vuaflart et Stan. Martin sont désignés comme membres pour examiner les comptes de 1869, et en faire un rapport à la Société.

Sur la proposition de M. Buignet, la Société autorise le comité de rédaction du *Journal de pharmacie* à faire imprimer deux feuilles supplémentaires pour la reproduction et le tirage à part des matériaux de la séance solennelle de rentrée.

M. Roussin donne quelques détails sur la préparation du chloral hydraté. Le seul procédé réellement pratique a été donné par MM Liebig et Dumas; il est décrit dans tous les livres

de chimie. D'après M. Roussin, la modification qu'il propose donne de meilleurs résultats. Pour que l'opération réussisse il faut que l'alcool soit absolu et le chlore parfaitement sec. (La note de M. Roussin sera insérée dans le *Journal de pharmacie et de chimie.*)

M. Jungfleisch pense qu'on ne peut appeler l'alcool dont M. Roussin vient d'indiquer la préparation, *alcool absolu*; un pareil alcool délite en effet la baryte anhydre. M. Jungfleisch pense en outre que la théorie ne fait pas connaître un chiffre de produit aussi considérable que celui que M. Roussin a donné; il faut en effet tenir compte de l'éther chlorhydrique qui se forme concurremment avec d'autres produits chlorés; dans cette hypothèse, le produit serait égal, seulement au $\frac{1}{8}$ de l'alcool employé.

M. Roussin répond aux observations de M. Jungfleisch, et il fait remarquer que dans le cas où on emploie de l'alcool un peu hydraté on obtient facilement de l'hydrate de chloral, mais qui reste dissous dans l'eau en excès. Le procédé par solidification et expression ne peut plus être mis en pratique.

M. Poggiale fait observer que MM. Liebig et Dumas ont expressément recommandé l'emploi de l'alcool absolu et du chlore sec. Il ajoute que ces chimistes ont obtenu des cristaux en faisant passer un courant de chlore à travers l'alcool et qu'il lui paraît impossible de prévoir théoriquement le rendement.

M. Vigier lit des considérations critiques sur le traitement de l'empoisonnement par le phosphore à l'aide de l'essence de térébenthine. Sa note sera insérée dans le *Journal de pharmacie et de chimie.*

M. Soubeiran offre à la Société des échantillons de l'*alstonia constricta petalostigma* quadrangulaire.

A quatre heures et demie, la Société se forme en comité secret pour entendre un rapport de M. Vuaflart sur les travaux de M. Jeannel candidat au titre de membre résidant.

La séance est levée à cinq heures.

Discours prononcé aux obsèques de M. Boullay;

Par M. MAYET, Président de la Société de Pharmacie.

Messieurs,

Je viens, au nom de la Société de pharmacie, apporter un dernier tribut d'hommages à son plus ancien membre, à son président honoraire, à M. Boullay, qui, membre de la Société depuis soixante-six ans, assista à sa fondation et prit part à ses travaux jusqu'à la dernière de ses séances.

M. Boullay était considéré parmi nous comme l'un des rares représentants de cette école de pharmaciens qui, après avoir posé les bases de la pharmacie savante et raisonnée, se sont efforcés d'en conserver la tradition.

Originaire de la Normandie, M. Boullay avait commencé très-jeune son apprentissage dans une pharmacie de Rouen; quelque temps après il vint à Paris, où il entra dans une fabrique d'acide nitrique. Les rudes travaux qu'il avait acceptés sous l'empire de la nécessité étaient inférieurs à son savoir et à son intelligence; aussi son passage dans le laboratoire de M. Bakoff ne fut que transitoire, et bientôt, par la protection de son maître qui reconnut en lui des qualités éminentes, il entra dans le laboratoire de Vauquelin. M. Boullay eut occasion de s'y trouver avec les hommes qui furent les véritables fondateurs de la chimie; il prit une part active aux travaux de cette grande époque où, sous le patronage de Berthollet, se signalèrent les Gay-Lussac, les Thénard et tant d'autres hommes éminents. Il fut admis dans leur intimité, et lorsque plus tard le nom de Thénard fut arrivé à une célébrité universelle, M. Boullay, plus âgé que lui, aimait à rappeler qu'il avait mis la première cornue aux mains de ce grand chimiste.

De cette époque datent les premières recherches de M. Boullay, dont une voix plus autorisée que la mienne vient de vous faire l'énumération.

M. Boullay, en abandonnant la carrière exclusive de la chimie pour se livrer aux travaux plus modestes de la pharmacie

pratique ne cessa jamais de s'occuper de cette science, malgré les soins incessants qu'exigeait la conduite d'une pharmacie de premier ordre.

Le *Bulletin de pharmacie*, qu'il fonda en 1809 avec ses collègues les plus distingués, Pelletier, Cadet-Gassicourt, Boudet père, Planche, etc., témoigne de l'activité de son esprit. Comme tous les véritables observateurs, il rencontrait dans les opérations les plus élémentaires le sujet de remarques judicieuses et inattendues.

La polypharmacie avait fait son temps, la pharmacie prenait alors un caractère vraiment scientifique, et ouvrait devant ses adeptes une belle carrière de recherches et de brillantes découvertes; une grande activité régnait dans les laboratoires où les pharmaciens se livraient à la préparation des produits chimiques qui sont aujourd'hui dans le domaine de l'industrie : c'est ainsi que Bakoff préparait l'acide nitrique, Boudet père le phosphore, et que Boullay se livrait à l'étude et à la préparation des éthers, et enrichissait leur histoire de tant d'observations et de découvertes remarquables.

Pourquoi faut-il, hélas! qu'on ne puisse signaler ces importants travaux sans rappeler en même temps le douloureux événement qui, en privant M. Boullay d'un fils plein d'espérance, fut un deuil pour tous les amis de la science.

Mais tout en se livrant à la fabrication des produits chimiques, les pharmaciens rivalisaient de zèle pour appliquer à la préparation un peu empyrique des médicaments si complexes qui étaient alors en usage, cet esprit de la science moderne qui devait si heureusement simplifier leur composition et en assurer la régularité aussi bien que l'uniformité. M. Boullay se distingua particulièrement par ses recherches à cet égard et en exposa les résultats à la Société de pharmacie dans un grand nombre de communications aussi intéressantes que variées.

Il prit toujours une large part aux travaux de notre Société; en 1804, il fut chargé de lui rendre compte, en collaboration avec M. Planche, d'un mémoire de Dubuc sur l'acide acétique, et les belles expériences que les deux collaborateurs firent à cette occasion affirmèrent encore davantage la place qu'ils occupaient l'un et l'autre dans le monde savant.

Outre les travaux importants, et qui datent déjà de longues années, M. Boullay fut fréquemment chargé de faire des rapports à la Société, et toujours il s'en acquitta avec l'esprit éclairé d'un vrai praticien.

L'analyse des eaux minérales naturelles avait fait plusieurs fois l'objet de ses études; aussi lorsque, en 1820, la médication par les eaux minérales se répandit davantage en France, M. Boullay, désireux de lui venir en aide dans la mesure du possible et de conserver à la pharmacie un privilége qui lui semblait naturellement acquis par les travaux de ses savants, fonda, en société de MM. Planche, Boudet père, Cadet-Gassicourt et Pelletier, l'établissement d'eaux minérales artificielles du Gros-Caillou, établissement modèle s'il en fut, et qui rendit les plus grands services à la médecine, jusqu'au jour où les voies de communication étant devenues plus faciles, lui permirent de se procurer avec économie les eaux minérales naturelles.

Malgré les pertes de famille qui assaillirent successivement M. Boullay, il conserva pendant sa longue carrière un caractère affable et bienveillant.

Sa mémoire vivra parmi nous comme celle de l'un des fondateurs de la pharmacie scientifique, comme le type de l'honorabilité professionnelle, et le dernier adieu qu'au nom de la Société de pharmacie je lui adresse ici, n'est que la juste expression de nos sincères regrets.

Discours prononcé par M. Eugène Marchand, *pharmacien à Fécamp, sur la tombe de* M. Boullay.

Messieurs,

Vous venez d'entendre des voix autorisées vous rappeler les titres scientifiques de l'homme éminent dont nous allons nous séparer pour toujours, et ses droits à l'inscription en tête de la liste des savants qui ont le plus honoré, le plus illustré la pharmacie française. Permettez-moi à mon tour, au nom des

pharmaciens de la province, de lui payer la dette de la reconnaissance.

Honoré depuis bientôt trente ans de son amitié, j'ai pu, mieux que tout autre, apprécier les qualités de son cœur, la vigueur de son esprit resté jeune malgré le poids des ans, et l'intérêt qu'il portait à tous ceux qui cherchent à honorer notre profession. Ses relations à Paris, la haute et enviable position que son caractère et ses travaux lui avaient conquises, ne lui laissaient pas oublier que les humbles travailleurs de la province devaient être fortement soutenus, hautement appuyés, vivement encouragés dans les sociétés académiques où il brillait, et dont il était l'une des illustrations les plus vénérables...

Guidé par cette pensée, il sut toujours accueillir les hommes studieux, loyaux, honnêtes et convaincus; il sut toujours les encourager; il sut souvent les provoquer; il sut même en deviner plus d'un.

C'est guidé par un sentiment de reconnaissance personnelle que j'ai tenu à exprimer, au bord de cette tombe qui va se fermer, un sentiment plus général encore de reconnaissance, au nom de tous ceux (et ils sont nombreux) que M. Boullay a aidés et soutenus comme moi de ses conseils. C'est aussi en leur nom, comme au mien, que j'ai tenu à venir lui dire un éternel et dernier adieu.

Adieu donc, cher et vénéré maître; votre souvenir restera gravé dans nos cœurs; il restera tout particulièrement gravé dans le mien.

Adieu !!!

Rapport sur le prix des thèses fondé par la Société de Pharmacie de Paris;

Par M. J. Léon Soubeiran.

L'an dernier, M. le professeur Planchon émettait le vœu que tous les jeunes gens qui, pour couronner leurs études, ont soutenu des thèses devant l'École de pharmacie, ne négligeassent pas de les présenter au concours, ouvert par la Société de

pharmacie. Malheureusement sa voix n'a pas été entendue, comme nous l'aurions désiré, et sept concurrents seulement ont remis leurs thèses pour être soumises à l'examen de votre commission.

Mais, avant de vous rendre compte du travail auquel nous nous sommes livrés et de vous faire connaître les titres de ces sept concurrents au prix que vous avez fondé, qu'il nous soit permis d'exprimer un regret. Dans aucun des travaux, que nous avons étudiés, nous n'avons trouvé l'indication précise des sources, auxquelles les auteurs avaient puisé, non plus que le soin de rapporter à chacun la part qui lui revient dans chaque observation. Il ne suffit pas, en effet, de réunir tous les documents dus à ses devanciers; il faut aussi rendre à chacun la justice à laquelle il a droit, en rappelant à la suite de chaque fait, de chaque théorie, le nom de son auteur. On évite ainsi des préoccupations au lecteur, qui peut alors, sans peine, faire à chacun sa part; l'auteur n'a pas à craindre que parfois des doutes puissent s'élever sur ses droits réels à telle ou telle découverte. L'ambiguïté, qui résulte quelquefois de la négligence dans la citation des sources, ne peut être que fâcheuse pour celui dont on lit le travail, et nous avons, à regret, presque toujours constaté ce *desideratum* dans les thèses, qui nous étaient soumises. Espérons que dans les prochains travaux que nous devrons étudier, cette lacune sera comblée et que nous ne retrouverons pas à faire à nos futurs concurrents le reproche que nous exprimons aujourd'hui.

Nous pensons aussi devoir engager les auteurs des thèses, qui seront soutenues dorénavant, à prendre un soin plus grand de tracer une démarcation précise entre leurs recherches et celles qu'ils ne font que citer; c'est le meilleur moyen d'éviter une confusion, involontaire sans doute, mais qui ne peut que leur être préjudiciable.

M. Delemer, dans sa thèse, *Essai de l'action d'un courant électrique sur quelques principes sucrés*, s'est contenté de faire quelques expériences sur le rôle que peut jouer, pendant la fermentation, le courant de la pile et sur l'électrolyse des principes sucrés; mais les résultats qu'il a obtenus ne sont pas définitifs et sont exprimés sous une forme trop dubitative.

La thèse de M. Wallet, sur le *Benjoin et l'acide benzoïque*, ne renferme, soit en histoire naturelle, soit en chimie, que l'énumération des connaissances acquises jusqu'à ce jour, sans présenter aucun fait nouveau.

Dans son travail, *Histoire botanique, chimique, commerciale et pharmaceutique de la rhubarbe*, M. J. G. Coutela a surtout recherché l'*acide chrysophanique*, mais il n'a pu l'obtenir cristallisé, bien qu'il eût employé le procédé de MM. Schlossberger et Dœpping. Il résulte de ses recherches que la rhubarbe renferme trois principes colorants distincts, la *rhéine* ou *acide chrysophanique*, la *rhubarbarine* (*émodine* de Warrem et Muller) et une résine granuleuse, à couleur très-mal déterminée. Le rhapontic, qui ne contient pas de résine, offre une matière jaune qui a toutes les réactions de l'acide chrysophanique.

M. H. Houdoux, *Étude botanique, chimique, médicale, pharmaceutique et toxicologique sur la noix vomique* et ses congénères, a fait une monographie dans laquelle nous avons remarqué le fait suivant qui ne manque pas d'importance. Ayant analysé, d'une part, des noix vomiques du commerce, et, d'autre part, des graines conservées depuis une trentaine d'années dans un droguier, il a constaté, dans ces dernières, la présence de moitié moins environ de strychnine. M. Houdoux donne, pour la recherche toxicologique des strychnées, la préférence au procédé Bouchardat, tel qu'il a été modifié par MM. Tardieu et Roussin.

M. L. Lissonde, dans sa thèse sur la *Cantharidine* (*revue chimique et physiologique*), s'est surtout occupé de l'étude du principe colorant des cantharides, dont il a pu isoler le principe colorant en le saponifiant par la potasse, et traitant le savon par l'acide chlorhydrique; la liqueur verte, ainsi obtenue, est traitée par l'éther qui dissout, pour l'abandonner par évaporation, une matière résinoïde, amorphe, verte, très-colorante des corps gras. Cette matière, qui se retrouve aussi dans les méloés, est remplacée, dans les mylabres, par une substance jaune que M. Lissonde considère comme identiquement chimique, mais sans donner de preuves à l'appui de son assertion. Cette matière est sans action vésicante, à moins qu'elle ne soit mélangée d'une certaine quantité de cantharidine. L'analyse a per-

mis à M. Lissonde de constater, conformément à l'opinion de M. Liebig, la présence de l'azote dans la cantharidine à laquelle il donne pour formule $C^{17}H^{8}AzO^{9}$. L'auteur nie absolument la présence de ce principe dans les parties dures qui ont été complétement séparées des parties molles. Il a fait une étude détaillée du *mylabris sidæ* qui lui paraît pouvoir avantageusement être substitué aux cantharides.

Pour M. Lissonde, l'action de la cantharidine est double; dynamique et vésicante par contact immédiat, elle aurait aussi une action hyposthénisante, sédative même, qu'on pourrait approcher de l'action des cyaniques. Dans l'empoisonnement rapide, il n'y aurait aucun phénomène bien applicable, si ce n'est de l'inflammation du *tubuli* du rein, tandis que quand l'action est prolongée, les modifications sont manifestées par de l'albuminurie. La cantharidine n'aurait pas l'action aphrodisiaque dont jouissent les insectes, ce que M. Lissonde attribue à la présence, chez ceux-ci, de l'huile essentielle signalée par Robiquet et entrevue par Orfila.

M. Carpentier, dans sa thèse sur l'*Histoire naturelle des Smilacées, au point de vue de la matière médicale; étude des racines des salsepareilles du commerce*, a principalement recherché, dans l'étude anatomique, des caractères qui lui permissent de reconnaître les diverses sortes commerciales.

La dernière thèse dont nous ayons à vous rendre compte est celle de M. J. E. Duval, et a pour titre : *Des ferments organisés, de leur origine et du rôle qu'ils sont appelés à jouer dans les phénomènes naturels*. Après avoir tracé l'état actuel de nos connaissances sur la nature des ferments organisés, sur leur mode de développement dans les liquides en fermentation, et sur le rôle important de l'air dans ces circonstances, M. Duval divise les ferments en végétaux et animaux. Dans le premier groupe, il place le *mycoderma Cerevisiæ*, qu'il pense devoir, à plus juste titre, nommer *mycoderma glucosi*, puis le *mycoderma aceti* (marc de vinaigre) et le *mycoderma vini* (fleur de vin) : il fait remarquer, avec juste raison, que ces deux derniers mycodermes sont des ferments bien singuliers, et en méritant à peine le nom, puisqu'ils provoquent la combustion quand celui de la bière dédouble seulement la matière sucrée. Il rappelle que

tous les ferments animaux sont des vibrioniens dont l'histoire est encore bien incomplète. Après avoir considéré les ferments au quadruple point de vue de leur habitat ordinaire, de leur structure, de leur accroissement et de leur reproduction, il cherche d'où proviennent tous ces êtres et reconnaît que leurs germes préexistaient dans l'air : à l'appui de son opinion, il rapporte quelques-unes de ses observations faites au moyen de plaques de verre, enduites de glycérine, qu'il avait exposées à l'air dans diverses localités; il a pu ainsi recueillir les corps en suspension dans l'air, et il a reconnu qu'en les mettant dans un milieu favorable, un grand nombre se développait et formait des végétaux parfaitement caractérisés.

Pour que ces organismes se développent, il faut la présence de l'air et, dès que celui-ci disparaît, il y a cessation de tout phénomène de décomposition. Mais comment ces germes donnent-ils des produits quelquefois si différents? C'est, dit M. Duval, qu'ils ont la faculté, suivant la différence du milieu dans lequel ils sont déposés, de donner naissance, par une sorte de prédisposition polymorphique, à des organismes différents de ceux qui les ont produits. La variabilité de la levûre, entrevue par Payer, a été prouvée par les observations de Turpin, Schleiden, Berkeley, et plus récemment par celles de M. Trécul; les explications varient, mais les faits n'en sont pas moins constants.

Ayant recueilli par condensation, en diverses localités, des poussières flottantes, M. Duval a constaté que ces corps déterminent la transformation d'eau de levûre, alors que celle qui avait été privée de leur contact, ne subissait aucune modification. Les corpuscules hétérémorphes, placés dans l'eau de levûre, ont pris peu à peu la forme semi-allongée des levûres et s'en sont rapprochés beaucoup, comme aspect et organisation, tandis que les grains amylacés et les granulations moléculaires n'ont éprouvé aucune modification. Tous ne se sont pas transformés en levûre; quelques-uns, après avoir commencé leur germination, se sont arrêtés par suite du manque d'air et seulement dans cette circonstance. Mais toujours le travail de fermentation ne s'est fait que quand les granulations moléculaires hétérémorphes ont été transformées en cellules-ferments;

il leur a fallu préalablement se trouver au contact de l'oxygène libre, et absorber une certaine quantité de nourriture pour devenir des organismes, qui se rapprochent autant que possible des ferments nouveaux, mais qui ne sont appelés à développer la fermentation qu'au moment où ils sont déjà organisés.

M. Duval, ayant recueilli, dans un fossé, des parcelles de *palmella cruenta*, les plaça en contact, dans un ballon, avec de l'eau sucrée, additionnée d'une petite quantité de tartrate acide d'ammoniaque et de sel de phosphore, et préalablement bouillie pour tuer toute vitalité : il a reconnu que, bien que dérangée de son milieu normal, la *palmella* déterminait la fermentation et la formation d'alcool; mais le phénomène ne s'est produit qu'après une transformation physiologique du contenu de ses cellules en cellules sphériques ou très-allongées. De l'ensemble de ses recherches, M. Duval est conduit à penser que, dans toute fermentation d'un jus sucré, le ferment n'a pas d'autre origine que les granulations des cellules parenchymateuses qui ont fourni la liqueur; car les cellules du ferment apparaissent tout d'un coup et en nombre infini, tandis que, si elles provenaient uniquement de l'air, leur accroissement serait lent et graduel, ce qui est en désaccord avec l'observation.

La conclusion du travail de M. Duval est celle-ci : il est avéré, 1° que, bien que l'air soit la source la plus commune des ferments, ce disséminateur universel n'est pas toujours indispensable à leur formation originelle; 2° que la panspermie pure et simple, abstraction faite de la mutabilité des germes, est impuissante à expliquer leur origine dans tous les cas; 3° enfin, que du moment où les reproducteurs des ferments ne se trouveraient pas en nature dans les liquides normaux retirés de l'organisation vivante, les granulations renfermées dans les cellules non brisées, qu'on rencontre souvent dans ceux-ci, sont susceptibles de s'accroître et de devenir, après modification, des ferments actifs aptes à se reproduire et possédant, en tous points, le caractère des ferments proprement dits. La panspermie, la mutabilité des germes et leur formation possible dans les cellules vivantes, voilà donc trois moyens d'action qui se simplifient l'un par l'autre. Ajoutons,

enfin, qu'ils annihilent, d'une manière évidente, la croyance aux genèses spontanées. Comme on le voit, le travail de M. Duval portait sur une des questions les plus ardues de la science, sur un problème qui servait naguère encore de sujet de controverse aux savants les plus éminents. Si quelques points n'ont pas encore été absolument éclaircis par le travail que nous venons d'analyser rapidement et que vous connaissez tous par l'extrait qu'en a fait, dans le *Journal de pharmacie*, notre maître M. Bussy, nous devons reconnaître que M. Duval n'a pas été au-dessous de la tâche ardue qu'il avait entreprise, et considérant la manière brillante et sérieuse dont il a couronné ses études, nous sommes d'avis que c'est à lui que revient l'honneur d'être le lauréat de la Société de pharmacie pour cette année.

En conséquence, la Commission vous propose d'accorder le prix des thèses fondées par la Société à M. J. E. Duval pour sa dissertation inaugurale ayant pour titre : *Des ferments organisés, de leur origine et du rôle qu'ils sont appelés à jouer dans les phénomènes naturels.*

CHRONIQUE. — VARIÉTÉS.

— M. Robinet, membre de l'Académie de médecine et de la Société de pharmacie, ancien membre du conseil municipal et président de la Commission des logements insalubres de la ville de Paris, vient de succomber aux suites d'une maladie de poitrine, contractée dans un récent voyage scientifique en Allemagne. Il était âgé de soixante-douze ans.

Dosage du sucre contenu dans le moût de raisin; par MM. Pollacci et Pasquini. — Pour extraire le suc de raisin, on écrase les grains et on les exprime dans un linge; on en pèse 5 grammes, qu'on introduit dans un vase à précipiter, on lave avec soin, puis on y ajoute quelques gouttes d'acétate basique de plomb. Le liquide se trouble; lorsque le dépôt est bien formé, on continue à ajouter goutte

à goutte de l'acétate basique de plomb, jusqu'à ce que la liqueur cesse de se troubler. Alors on filtre, on lave, on réunit les liqueurs, et l'on y ajoute du carbonate de soude. On filtre de nouveau, on lave, et l'on ajoute assez d'eau distillée pour former 100 centimètres cubes.

D'un autre côté, on mesure avec une pipette 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling, qu'on introduit dans un petit matras et qu'on chauffe à l'aide d'une lampe à alcool. On y verse peu à peu, à l'aide d'une burette, le liquide sucré, jusqu'à ce que tout le cuivre soit précipité et que la liqueur soit entièrement décolorée. Le volume de jus de raisin employé renferme précisément la quantité de sucre qui correspond à 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling, c'est-à-dire à $0^{gr},111$.

P.

REVUE MÉDICALE.

Du rapport des variations de la température du corps humain avec les variations de quantité de quelques principes constituants du sang et de l'urine;

Par M. Andral.

(Lu à l'Académie des Sciences.)

Je me propose d'exposer dans cette note les résultats de quelques recherches auxquelles je me suis livré naguère, dans le but de déterminer jusqu'à quel point la température prise à l'aisselle peut se trouver liée, dans ses variations, à la proportion de fibrine, d'albumine et de globules que le sang contient, et à la quantité d'urée qui est éliminée par les voies rénales (1).

Relativement à la fibrine, on peut établir comme un fait général que, lorsque le sang en contient plus de quatre millièmes, la température s'élève.

---

(1) M. Gavarret a bien voulu m'aider jadis à recueillir bon nombre de observations qui ont servi de base à ce travail.

On peut établir comme un autre fait général, que le chiffre de la température et celui de la fibrine croissent en proportion directe l'un de l'autre : ainsi, de toutes les maladies qui entraînent la production d'un excès de fibrine dans le sang, la pneumonie est celle où cet excès est le plus considérable : c'est aussi cette phlegmasie qui, entre toutes, produit le plus de chaleur.

En effet, dans 85 cas de pneumonie, j'ai trouvé 13 fois seulement la température au-dessous de 39 degrés; 44 fois de 39 à 40 degrés; 26 fois de 40°,1 à 41 degrés; 2 fois à 41°,2. Dans la pleurésie aiguë, où j'ai toujours vu la quantité de fibrine moindre que dans la pneumonie, je n'ai vu que très-exceptionnellement la température dépasser 40 degrés, offrant pour maximum, dans un seul cas, 41 degrés; le plus ordinairement elle oscillait entre 39°,5 et 38°.5. Dans la bronchite capillaire aiguë, où le chiffre de la fibrine s'élève généralement encore moins haut que dans la pleurésie, je n'ai pas vu la température dépasser 39 degrés. Dans le rhumatisme articulaire aigu, qui est, après la pneumonie, l'inflammation qui fait monter le plus le chiffre de la fibrine, je n'ai jamais vu la température atteindre 41 degrés; le maximum que j'y ai rencontré a été de 40°,5 ; le plus souvent, elle se maintenait entre 40 et 39 degrés. Enfin, bien que dans quelques cas de phthisie pulmonaire aiguë, la température puisse atteindre des chiffres très-élevés, et jusqu'à 40°,5, elle reste, dans les cas ordinaires de cette maladie parvenue à ce degré où il existe une fièvre presque continue, entre 38 degrés et 39°,5, température plus basse, qui est en rapport avec le chiffre également plus bas de la fibrine, qui se maintient ici entre 4 et 5 millièmes.

Cependant ce fait général a ses exceptions. Ainsi dans l'érésypèle, où le chiffre le plus considérable que j'ai trouvé en fibrine a été de 7 millièmes, j'ai vu la température s'élever jusqu'à 41°,8. Dans d'autres cas d'érésypèle, elle était de 41°,2, de 40°,6 à 40 et de 40 degrés à 39 degrés. D'autres phlegmasies m'ont présenté de pareilles exceptions; ainsi 40 degrés de température avec 4 millièmes seulement de fibrine. Il y a toutefois des chiffres de fibrine très-élevés, que je n'ai rencontrés qu'à de certains degrés de température : tel est le chiffre 10,

que je n'ai vu paraître que lorsque la température avait dépassé 40 degrés.

Mais on peut se demander quelle espèce de rapport existe entre cet accroissement simultané de la chaleur et de la fibrine; est-ce un rapport de simple coïncidence? est-ce un rapport de causalité? A ces questions la réponse est facile, attendu qu'il y a une grande classe de maladies, les pyrexies, dans lesquelles la fibrine reste entre ses limites physiologiques, peut même descendre au-dessous, et où la température est aussi considérable et peut l'être plus que dans les phlegmasies que caractérise une augmentation de fibrine. C'est, en effet, dans ces pyrexies que j'ai trouvé les maxima de température, à savoir : 3 fois le chiffre 42 degrés, et 1 fois le chiffre 42°,4. J'ai trouvé ce dernier chiffre dans un cas de fièvre typhoïde; celui de 42 dans une fièvre d'invasion de la variole, dans le stade de chaleur d'un accès de fièvre intermittente, et dans un cas de morve aiguë chez l'homme.

La fibrine n'augmente pas non plus dans les fièvres éruptives, et cependant j'ai trouvé dans la fièvre d'invasion de la variole comme minimum de température 40 degrés, puis les chiffres 40°,5; 40°,9; 41°,42, c'est-à-dire des chiffres égaux ou supérieurs à ceux observés dans les maladies où il y a la plus grande augmentation de fibrine. Dans la fièvre d'invasion de la scarlatine, j'ai trouvé la température oscillant entre 40 et 41 degrés, et pendant l'éruption entre 39 degrés et 40°,7. Elle était moindre dans la rougeole, se maintenant dans la fièvre d'invasion entre 39 degrés et 37°,7, et pendant l'éruption entre 38 degrés (une seule fois) et 40°,5.

De cet ensemble de faits, il y a à conclure que l'augmentation de la fibrine et celle de la chaleur ne sont que deux faits qui, dans certaines maladies, se produisent ensemble, sans que l'un dépende de l'autre, et qu'il y a si peu entre ces deux faits un rapport de causalité, que l'accroissement de température est porté à son plus haut degré dans les états morbides, dont un des caractères est une tendance à la diminution de l'élément plastique du sang.

Je vais maintenant examiner si la quantité des globules exerce quelque influence sur la température.

Les faits qui vont être exposés montrent qu'une diminution, même très-considérable, du chiffre des globules ne fait pas descendre la température au-dessous de la limite inférieure de l'état physiologique; tantôt alors on la voit se rapprocher de cette limite inférieure, tantôt s'élever vers la supérieure, et la dépasser même un peu. Une femme épuisée par des hémorrhagies abondantes liées à un cancer utérin, n'avait plus dans son sang que 21 parties de globules : chez elle, cependant, la température s'était maintenue à 37 degrés. Un homme, devenu profondément anémique à la suite d'un long traitement mercuriel, n'avait plus dans son sang que 87 globules : sa température était de 36°,7. Dans un cas de cachexie saturnine, où le chiffre des globules n'était plus que de 83, la température s'était élevée à 38 degrés. Un scorbutique, qui n'avait dans son sang que 44 globules, n'en avait pas moins 38 degrés de température.

Dans la chlorose, les choses se passent de la même manière, et quelle que soit la diminution qu'y aient subie les globules, la température, pas plus que dans les autres anémies, ne s'abaisse au dessous de l'état physiologique, se maintient le plus souvent dans les chiffres supérieurs de cet état, et parfois s'élève un peu au dessus. Une chlorotique, chez laquelle les globules avaient subi une telle diminution qu'on n'en comptait plus que 38 grammes dans 1,000 grammes de sang, avait pourtant conservé une chaleur de 37°, 9. Le tableau suivant met en évidence ce qui vient d'être dit.

Chiffres de la température et des globules chez vingt chlorotiques.

Chiffres des globules.	Température. °	Chiffres des globules.	Température. °
38.	37,9	86.	37,5
46.	37,9	95.	37,8
48.	38,4	97.	38,1
49.	38,0	99.	37,9
49.	37,6	104.	37,0
54.	37,7	104.	38‘0
56.	38,0	112.	37,7
62.	37,9	112.	37,5
64.	37,0	113.	38,0
77.	37,5	117.	37,7

Ainsi, chez ces vingt chlorotiques, le minimum de la température a été de 37 degrés, et il ne s'est rencontré que deux fois; trois autres fois la température est montée jusqu'à 37 degrés, 5, puis dans les quinze autres cas elle a varié entre 37°, 6 et 38°, 4, sans que, dans aucun d'eux, l'existence d'une lésion inflammatoire intercurrente expliquât ces chiffres élevés.

Ces faits prouvent, au point de vue physiologique, que les globules rouges du sang peuvent varier beaucoup en quantité, sans que la chaleur animale s'en modifie, et au point de vue pathologique, ces maxima de la température normale et même ces commencements de température mordide chez un certain nombre de chlorotiques font comprendre ces sensations de chaleur incommode, comme fébrile, qu'éprouvent plusieurs d'entre elles, et justifient jusqu'à un certain point l'expression de fièvre des chlorotiques, employée par quelques nosographes.

Lorsque l'albumine du sang, au lieu d'être employée tout entière à la nutrition, est en partie perdue pour celle-ci par la quantité de ce principe qui s'échappe avec l'urine, la théorie semblerait indiquer qu'il devrait se produire moins de chaleur et quelques faits dont je vais rendre compte autoriseraient s'ils étaient plus nombreux, à conclure qu'il en est réellement ainsi. En effet. sur 7 cas d'albuminurie où j'ai noté la température, il y en a 2, où j'ai trouvé cette température notablement abaissée au dessous de sa normale étant de 35°,1 et de 35°,3; dans trois autres cas, la température était à 36°,8 et 36°5; enfin, dans deux cas, il y avait élévation de température : 38 et 39 degrés.

Mais dans le premier de ces deux cas, l'albuminurie était compliquée d'une inflammation aiguë des glandes lymphatiques du cou, qui se termina par suppuration. Dans le second, la température fut prise au début de la maladie, qui, contre son ordinaire avait signalé son apparition par les symptômes d'une néphrite aiguë, avec complication d'un érésypèle de la face. Ces deux faits n'étaient donc qu'en contradiction apparente avec les cinq autres, et l'élévation de la température y avait sa raison d'être.

Du reste, d'autres faits pathologiques, dont je vais parler, prouvent que ce n'est pas sur le champ, et que c'est, au contraire, au bout d'un temps souvent assez long, que l'insuffi-

sance des matières albuminoïdes fait diminuer la température d'une manière un peu notable.

Ainsi, chez des convalescents qui viennent de subir une diète de plusieurs jours, on ne trouve pas la température aussi abaissée qu'on pourrait le supposer. Le chiffre le plus bas de la température que j'ai trouvé alors a été 36°,7; elle était, dans le plus grand nombre des cas, de 37 degrés, ou se tenait entre 37 degrés et 37°,5. Je me suis souvent étonné que la chaleur restât dans ses limites physiologiques chez des malades qui, atteints de cancer d'estomac, vomissaient journellement la plus grande partie du peu d'aliments qu'ils prenaient. Cependant il arrive un moment où la température, après s'être longtemps soutenue malgré l'absence presque complète de substances réparatrices, diminue tout-à-coup; je l'ai vue alors tomber en vingt-quatre heures, de 37 à 35 degrés.

Ces faits sont d'accord avec les résultats des expériences de Chossat sur l'inanition. En effet, chez les animaux qu'il faisait mourir de faim, la température restait normale pendant longtemps, puis deux ou trois jours avant la mort, elle subissait tout-à-coup une diminution considérable.

On a souvent agité la question de savoir si, dans les maladies fébriles, l'urée contenue dans l'urine augmentait de quantité. Cette question est difficile à résoudre si l'on veut prendre pour point de départ le chiffre normal de l'urée, car on ne le connaît encore que d'une manière très-incertaine. Le chiffre de 30 millièmes, donné autrefois par Berzélius, est évidemment trop haut; pour ma part, en résumant tout ce que j'ai vu et lu à cet égard, je serais disposé à le fixer entre 10 et 14 ou 15 grammes au plus pour 1,000 grammes de liquide.

Mais on ne peut prendre pour base de recherches un terrain encore si mal assuré. J'ai cru que j'obtiendrais des résultats plus nets en examinant comparativement la quantité d'urée chez des malades dont la température était normale, et chez d'autres où elle était élevée (1).

(1) Dans ces analyses, où M. Favre, aujourd'hui correspondant de l'Académie, m'a prêté son habile concours, c'est dans l'urine des vingt-quatre heures qu'on a toujours cherché l'urée. Les chiffres que j'en donne représentent ce qu'il y avait d'urée pour 1,000 grammes d'urine.

Dans 53 analyses d'urines appartenant aux malades de la première catégorie, je n'ai trouvé que huit fois plus de 12 grammes d'urée, à savoir : 14, 17, 22 et jusqu'à 27 grammes dans quatre cas de maladies organiques du cœur, 10 grammes dans un cas de cancer d'estomac, et de 20 à 22 grammes dans trois cas de cirrhose du foie. Dans les quarante-cinq autres cas provenant des maladies les plus diverses, qui n'avaient de commun que l'absence de fièvre, le maximum du chiffre de l'urée a été 12 grammes, et le minimum 4.

Dans ces 53 analyses, l'urée a varié souvent, chez le même sujet, d'une manière considérable, à des intervalles très-rapprochés. Dans un cas de maladie du cœur, par exemple, sa quantité a été, à peu de jours de distance, représentée par des chiffres aussi disparates que 4, 8 et 22 grammes.

Que si maintenant nous mettons en regard des faits précédents ceux relatifs aux malades qui avaient de la fièvre, nous trouverons chez eux une plus grande élévation du chiffre de l'urée, une plus grande constance de ce chiffre, et en général un rapport proportionnel entre la quantité d'urée et le degré de température. Dans ces affections, toutes pyrétiques, j'ai trouvé comme maximum du chiffre de l'urée, 40 grammes : c'était dans un cas d'urticaire grave avec mouvement fébrile très-intense.

Un des états morbides où la température s'élève le plus est la fièvre intermittente. Aussi, dans 23 analyses provenant de malades atteints de cette fièvre, nous avons vu l'urine contenir 11 fois entre 32 et 20 grammes d'urée, 9 fois entre 20 et 16 grammes, et 2 fois seulement s'abaisser au-dessous de ce dernier chiffre, offrant une de ces 2 fois 14 grammes, et dans l'autre 13 grammes.

Dans la pneumonie, la quantité d'urée a oscillé entre 20 et 29 grammes, à l'exception d'un seul cas où il n'y en avait que 9 grammes. Mais, dans ce dernier cas, il était question d'une pneumonie disséminée dans un petit nombre de lobules pulmonaires avec un mouvement fébrile très-léger. La pleurésie, qui élève généralement moins la température que la pneumonie, nous a donné aussi une moins grande quantité d'urée.

Son maximum n'a été, en effet, que de 18 grammes; puis venaient les chiffres 15 et 14 grammes.

Dans le rhumatisme articulaire aigu, nous avons pu constater plus d'une fois à quel point les exacerbations et les rémissions de la fièvre exerçaient une influence manifeste sur la quantité d'urée produite. Chez les mêmes sujets lorsque la fièvre augmentait, il y avait en même temps augmentation de l'urée, dont on trouvait alors 31, 27, 20, 19, 18 grammes. Lorsque la fièvre devenait moindre, on ne trouvait plus que 16, 15, 14 grammes d'urée. Lorsque la fièvre avait définitivement cessé, le chiffre de l'urée descendait de 14 à 8 grammes, et lorsqu'enfin après six semaines ou deux mois, les malades affaiblis par une diète prolongée, par les émissions sanguines et par les douleurs, revenaient lentement à la santé, l'urée, diminuant encore, pouvait s'abaisser jusqu'aux chiffres de 6, 5, 4 et même 3 grammes.

Je regrette de n'avoir à présenter dans la fièvre typhoïde que 3 analyses d'urine provenant d'un même malade; elles ont toutefois leur importance, en ce qu'on voit encore ici l'urée augmenter avec la température, et diminuer avec elle. Dans la première analyse en effet, qui fut faite, alors que la température était de 40 degrés, on trouva dans l'urine 28 grammes d'urée. Dans les deux autres faites au déclin de la maladie, lorsque la température n'était plus que de 38°,5, il n'y avait plus en urée que 13 et 12 grammes.

Ce fait me paraît assez net pour que je me croie autorisé, d'après lui seul, à ne pas accepter l'opinion de quelques auteurs, qui pensent que, dans la fièvre typhoïde, l'urée au lieu de s'accroître, diminue. Il ne faut pas oublier d'ailleurs que la diète agit sur l'urée en sens inverse de la fièvre, il peut donc arriver que, dans les fièvres qui ont duré longtemps, l'urée, sans cesser d'être considérable, le devienne moins, l'élévation de la température restant cependant la même.

Je ne possède pour les fièvres éruptives qu'une seule analyse d'urine, confirmative de tout ce qui vient d'être dit. L'urine, en effet, contenait 30 grammes d'urée le deuxième jour d'une fièvre d'invasion de la variole.

La fièvre des phthisiques qui, ainsi que je l'ai dit plus haut,

offre une température généralement inférieure à celle des inflammations aiguës et des pirexies, donne lieu aussi à une moins grande augmentation d'urée. Le chiffre le plus considérable de ce principe que j'ai trouvé en cas pareil a été 14 grammes; il était le plus souvent de 12 à 8 grammes, et chez quelques phthisiques, arrivés au dernier degré du marasme, il s'était abaissé, malgré la fièvre et par une remarquable exception, jusqu'à 6 et même 4 grammes. L'affaiblissement radical de la constitution, l'insuffisance prolongée de l'alimentation, les pertes journalières qui ont lieu par l'expectoration, les sueurs et la diarrhée, peuvent expliquer comment, seule de toutes les maladies fébriles, la tuberculisation pulmonaire peut élever la température sans augmenter toujours l'urée, et peut même ne pas empêcher sa diminution.

Il serait plus difficile d'expliquer ces cas inverses dont j'ai cité plus haut des exemples, dans lesquels, la température restant normale, l'urée s'élève accidentellement aux chiffres qu'elle atteint dans l'état fébrile

Les affections les plus diverses peuvent présenter cette anomalie, qui ne dépend pas d'elles, mais de quelque disposition individuelle des malades. Il y a toutefois un état mordide, la cirrhose du foie, dans lequel, les trois seules fois où j'y ai cherché l'urée, je l'ai trouvée augmentée. Si donc des observations plus nombreuses confirmaient ce résultat, il faudrait en conclure que, contrairement aux autres maladies apyrétiques, la cirrhose du foie accroît la sécrétion de l'urée, non plus accidentellement mais par sa nature. Si cette exception existe, quelle en est la cause? Peut-on supposer que les matières azotées de la bile, qui ne peuvent plus sortir du sang par le tissu du foie altéré, trouvent une voie supplémentaire d'élimination dans les reins, à l'inverse de ce qui a lieu, lorsque M. Cl. Bernard, supprimant, à l'instar de M. Dumas, la sécrétion rénale, trouve une quantité insolite de matières fortement azotèes déposées à l'intérieur des voies digestives?

VIGLA.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur les parties volatiles du baume du Pérou; par M. K. KRAUT (1). — Quand on soumet l'essence de baume du Pérou à la distillation fractionnée, dans l'acide carbonique et sous une pression moindre que la pression atmosphérique, on la sépare en trois portions distinctes.

La première, peu abondante, distille dans le voisinage de 200 degrés : c'est de l'alcool benzylique $C^{14}H^8O^2$ souillé de quelques traces de matières étrangères. Ce produit donne à l'analyse des résultats conformes à la formule précédente; oxydé par l'acide chromique, il se transforme en acide benzoïque sans dégager d'acide carbonique et en absorbant 27,96 pour 100 d'oxygène (théorie 29,63).

Le deuxième produit constitue la plus grande partie de l'essence. Il bout vers 300 degrés : c'est un éther, l'éther benzoïque de l'alcool benzylique $C^{28}H^{12}O^4$.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} + \underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^{14}H^8O^2} - H^2O^2 = \underset{\text{Éther.}}{C^{28}H^{12}O^4}$$

Saponifié par la potasse alcoolique, il se dédouble en acide benzoïque et en alcool benzylique.

Le troisième composé bout à peu près à la même température que le mercure. D'après M. Kraut, ce serait de l'éther cinnamique de l'alcool benzylique $C^{32}H^{14}O^4$.

$$\underset{\text{Acide cinnamique.}}{C^{18}H^8O^4} + \underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^{14}H^8O^2} - H^2O^2 = \underset{\text{Éther.}}{C^{32}H^{14}O^4}$$

Saponifié par la potasse alcoolique, il donne de l'acide cinnamique et de l'alcool benzylique.

Le baume du Pérou renferme à l'état de liberté de l'acide

(1) *Deutsche chemische Gesellschafft*, 1869, p. 180.

cinnamique et une petite quantité d'acide benzoïque. L'auteur attribue les sels de ce dernier acide et l'alcool benzylique que l'on y rencontre à la saponification du benzoate de benzyle.

Si l'on saponifie l'essence brute, non fractionnée, par la potasse alcoolique, l'alcool benzylique obtenu n'est pas pur, mais mélangé d'une autre matière sur la naturé de laquelle l'auteur n'est pas encore fixé.

Synthèse de l'acide adipique; par M. WISLICENUS (1). — La substitution de l'iode à l'hydrogène dans l'acide propionique donne naissance à plusieurs isomères. Si l'on fait agir l'argent en poudre (poussière d'argent réduit) sur l'un de ces isomères, *l'acide* B *iodo-propionique* de M. Beilstein, à 120 degrés d'abord puis à 150 degrés, l'argent se combine à l'iode tandis que la molécule organique se double et donne naissance à de l'acide adipique $C^{12}H^{10}O^{8}$.

$$\underset{\text{Acide iodo-propionique.}}{2C^{6}H^{5}IO^{4}} + 2Ag = \underset{\text{Acide adipique.}}{C^{12}H^{10}O^{8}} + 2AgI.$$

Pour isoler ce dernier acide, il suffit de traiter par l'eau le produit de la réaction, de filtrer et d'évaporer à cristallisation : il se dépose des cristaux incolores, fusibles à 149 degrés et sublimables dès cette température. L'acide adipique ainsi obtenu est identique avec l'acide adipique que fournit l'oxydation des corps gras : tous deux donnent des sels identiques.

L'action de l'argent en poudre sur les composés organiques iodés peut être mise à profit dans un grand nombre de cas, lorsqu'il s'agit de mettre en liberté les groupements organiques avec lesquels l'iode se trouve en combinaison. Le cuivre en poudre peut aussi servir dans le même cas, mais son action est moins énergique que celle de l'argent.

Sur la créatine; par MM. MULDER et MOUTHAAN (2). — L'ex-

---

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 341.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. IV, p. 680.

trait de viande de Liebig peut être très-avantageusement employé pour préparer la créatine. Il renferme d'ailleurs cette substance à l'état de petits cristaux que l'on distingue très-facilement au microscope.

Pour isoler la créatine des substances qui l'accompagnent, il est bon de n'opérer que sur peu de matière à la fois, 40 grammes d'extrait par exemple. On dissout cette quantité dans 80 grammes d'eau, on précipite par le sous-acétate de plomb en excès, on filtre, on évapore au volume primitif de l'extrait, et l'on abandonne au refroidissement. La créatine se dépose et continue à cristalliser pendant plusieurs semaines. On la recueille et on la purifie par des cristallisations dans l'eau.

Les auteurs ayant supposé que la créatine était de la méthylglycocyamine, ont cherché à faire agir sur elle différentes aldéhydes : ils n'ont obtenu que des résultats négatifs.

Synthèse de l'acide crotonique; par M. Th. STACEWICZ (1). — L'acide crotonique découvert par Pelletier et Caventou dans l'huile de *Croton tiglium*, peut être reproduit synthétiquement par la réaction suivante.

On chauffe à 140 degrés, dans des tubes scellés, de l'argent en poudre avec un mélange de chloracétène et d'acide monochloracétique; il se forme du chlorure d'argent et de l'acide crotonique.

$$\underset{\text{Chloracétène.}}{C^4H^3Cl} + \underset{\text{Acide chloracétique.}}{C^4H^3ClO^4} + 2Ag = \underset{\text{Acide crotonique.}}{C^8H^6O^4} + 2AgCl.$$

Le produit ainsi obtenu est, comme celui retiré de l'huile de *Croton*, un liquide huileux, doué d'une faible odeur aromatique, bouillant à 127 degrés, soluble dans l'eau et possédant des propriétés vésicantes. Il est isomère avec celui qui a été obtenu en partant du cyanure d'allyle : ce dernier fond à 72 degrés et bout à 183 degrés.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 321.

Sur un polymère de bromure de cyanogène; par M. A. Eghis (1). — Le bromure de cyanogène se polymérise comme le chlorure de cyanogène.

Quand on chauffe à 130-140 degrés, dans un tube scellé, pendant huit ou dix heures, du bromure de cyanogène (CyBr), récemment préparé au moyen du cyanure de mercure et du brome, une très-faible proportion de ce corps se trouve dissociée en brome et cyanogène, tandis que le reste s'est transformé en une masse amorphe jaunâtre. Celle-ci contient un polymère du bromure de cyanogène mélangé à une certaine quantité de bromure de cyanogène non altéré.

On arrive à un résultat plus net en chauffant le bromure de cyanogène avec de l'éther sec. On obtient alors une poudre amorphe, incolore, présentant la même composition centésimale que le bromure de cyanogène qui a servi à la former : c'est un polymère auquel l'auteur attribue la formule $(CyBr)^3$, un corps qui proviendrait de la condensation de 3 molécules de bromure de cyanogène. Ce nouveau corps est insoluble dans la benzine et dans l'alcool absolu, à peine soluble dans l'éther sec. Il fond vers 300 degrés et bout à une température plus élevée encore ; il s'altère à la distillation, ce qui a empêché de fixer son équivalent par la détermination de sa densité de vapeur. D'ailleurs il possède une propriété qui le rapproche beaucoup du chlorure de cyanogène $(CyCl)^3$ et qui rend ainsi très-probable la formule admise par l'auteur : il se décompose au contact de l'air humide en formant de l'acide cyanurique et de l'acide bromhydrique. Cette dernière réaction s'effectue plus rapidement quand on le chauffe à 100 degrés avec de l'eau en vase clos.

Quelques réactions de l'aldéhyde salicylique; par M. L. Henry (2). — Le perchlorure de phosphore agit à la température ordinaire sur l'aldéhyde salicylique. Si l'on fait tomber goutte à goutte un équivalent de celle-ci sur un équivalent du premier, la température s'élève, de l'acide chlorhydrique se dé-

(1) *Deutsche chemische Gesellschafft*, 1869, p. 159.

(2) *Deutsche chemische Gesellschafft*, 1869, p. 135.

gage et l'on obtient un liquide à peine coloré qui, agité avec de l'eau, donne une huile dense, épaisse et solidifiable par le refroidissement en une masse cristalline verdâtre. Cette dernière, mise en solution dans l'alcool chaud ou dans l'éther, fournit une huile qui, distillée en présence de l'eau, donne de l'aldéhyde salicylique, puis enfin du *crésol bichloré* $C^{14}H^6Cl^2O^2$. Ce composé cristallise dans l'éther, par évaporation, en prismes volumineux, durs, fragiles, presque insolubles dans l'alcool froid, extrêmement solubles dans l'éther et le sulfure de carbone, fusibles à 82 degrés. Le crésol bichloré traité à chaud par le perchlorure de phosphore en excès donne du *toluène trichloré,* et laisse un résidu de charbon.

Le toluène trichloré ainsi obtenu est un liquide huileux, très-réfringent, insoluble dans l'eau; sa densité est 1,4 (9 degrés); son point débullition est compris entre 227 degrés et 230 degrés. L'eau l'attaque rapidement et l'acidifie. Chauffé en vase clos avec ce réactif à 170 degrés, il donne de l'aldéhyde salicylique monochlorée $C^{14}H^5ClO^2$, liquide incolore, plus dense que l'eau, susceptible de se combiner avec le bisulfite de soude, rapidement oxydable à l'air, distillant à 210 degrés. Cette aldéhyde salicylique chlorée ainsi que le toluène chloré qui l'a formée s'oxydent facilement par l'acide chromique et se transforment ainsi en acide salicylique chloré $C^{14}H^5ClO^4$. Les corps précédents sont dès lors isomères des corps de même composition obtenus par M. Beilstein en partant du toluène, puisque l'oxydation de ceux-ci donne de l'acide paraoxybenzoïque.

Sur les solutions d'iode dans l'eau pure ou chargée d'iodure de potassium; par MM. L. Dossios et Weith (1).— MM. Dossios et Weith ont vérifié les chiffres donnés antérieurement pour la solubilité de l'iode dans l'eau et dans les solutions d'iodure de potassium et sont arrivés à quelques résultats qui ne sont pas sans intérêt. Les auteurs se sont attachés à n'employer pour leurs déterminations que des substances absolument

(1) *Zeitschrift für Chemie,* 1869, p. 379.

pures. Ils ont distillé l'eau sur du permanganate de potasse additionné d'acide sulfurique pour détruire toute trace de matière organique susceptible d'augmenter la solubilité de l'iode par formation d'acide iodhydrique; ils ont purifié l'iode par plusieurs sublimations et ont vérifié qu'il ne renfermait ni chlore ni brome; enfin ils ont préparé l'iodure de potassium au moyen du carbonate de potasse pur et de l'iodure de fer, ont neutralisé la solution filtrée par de l'acide iodhydrique et ont constaté que le sel obtenu ne renfermait ni acide iodique, ni soufre, ni fer.

Pour déterminer la solubilité de l'iode dans l'eau, ils ont ajouté un excès d'iode à de l'eau pure, ont agité pendant longtemps et après avoir laissé déposer vingt-quatre heures, ont dosé l'iode contenu dans un certain volume de la liqueur par la méthode de Bunsen modifiée, c'est-à-dire au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de soude très-étendue. Ils ont vu ainsi qu'un litre d'eau à 6°,3 renferme 0,01519 d'iode. Gay-Lussac avait trouvé 0,01428. Après un nouveau contact de vingt-quatre heures la proportion d'iode avait augmenté, elle était à 6°,1 de 0.01698 par litre : après une semaine elle était à 6°,2 de 0.01754, et après trois mois elle était à peu près doublée. On a pu vérifier que cette augmentation tenait à la formation lente de l'acide iodhydrique. Plusieurs séries de dosages ont conduit aux mêmes résultats.

Relativement aux solutions d'iode dans l'iodure de potassium, les auteurs partagent l'opinion généralement reçue ; ils pensent qu'il n'y a pas là de combinaison, mais une simple solution, puisque, comme l'a montré M. Baudrimont, l'action de certains dissolvants (sulfure de carbone, éther, chloroforme, etc.) suffit pour enlever tout l'iode libre et décolorer la liqueur. Ils combattent l'hypothèse émise par M. Siffard de l'existence d'iodures alcalins de formules KI^4 et KI^8, hypothèse basée sur ce que l'iodure de potassium ioduré donne avec l'acétate de plomb un précipité plus riche en iode que l'iodure de plomb normal; ils ont constaté que ce précipité renferme en effet un excès d'iode, mais que celui-ci est libre et non combiné, car les dissolvants l'enlèvent très-rapidement. Ils expliquent d'ailleurs sa présence dans le précipité en disant que l'iode tenu en

dissolution dans l'iodure de potassium se précipite lorsque celui-ci se transforme en iodure de plomb.

Pour déterminer les solubilités de l'iode dans l'eau chargée d'iodure de potassium, ils ont maintenu un excès d'iode en contact avec les solutions salines pendant dix jours, en agitant fréquemment, puis ont refroidi pendant vingt-quatre heures les liqueurs à des températures comprises entre 7° et 7°,3, et enfin ont procédé aux dosages. Leurs résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Densités.	Poids d'iodure de potassium renfermés dans 100 parties de liqueur.	Poids d'iode renfermés dans 100 parties de liqueur.
1,0234	1,802	1,173
1,0438	3,159	2,308
1,0668	4,628	3,643
1,0881	5,935	4,778
1,1112	7,201	6,037
1,1382	8,663	7,368
1,1637	10,036	8,887
11,893	11,034	9,949
1,2210	11,893	11,182
1,2292	12,643	12,060

Transformation de l'aldehyde en acétone; par M. Schlœmilch. — On sait qu'au contact de la chaux et à une température élevée l'acétone se dédouble en mésitylène et en eau.

$$3C^6H^6O^2 = C^{18}H^{12} + 3H^2O^2.$$

Acétone. Mésitylène.

L'auteur ayant pensé que dans les mêmes conditions l'aldéhyde fournirait de la benzine et de l'eau

$$3C^4H^4O^2 = C^{12}H^6 + 4H^2O^2$$

Aldéhyde. Benzine.

a fait passer de la vapeur d'aldéhyde sur de la chaux convenablement chauffée. La réaction n'a pas été conforme à ses prévisions; il a obtenu un mélange de produits gazeux et liquides. Ces derniers étaient de l'acétone, de l'acide acétique et aussi quelques composés plus condensés.

Jungfleisch.

Sur les lois qui président au partage d'un corps entre deux dissolvants;

PAR M. BERTHELOT.

1. L'existence d'un coefficient de partage indépendant des volumes relatifs des deux dissolvants, lorsque ceux-ci forment deux couches distinctes, peut être expliquée de la manière suivante. Supposons les deux liquides superposés et le corps dissous réparti uniformément dans chacun d'eux : pour que l'équilibre subsiste, il faut et il suffit qu'il ait lieu à la surface de contact des deux liquides; car là seulement s'exercent les actions qui tendent à faire passer le corps dissous de l'un des liquides dans l'autre. A l'un quelconque des deux liquides on peut donc ajouter un volume arbitraire du même liquide, saturé au même degré par le corps dissous, sans troubler l'équilibre.

Le partage d'un corps entre deux dissolvants, le partage d'un gaz entre un liquide et un espace vide superposé, la formation d'une vapeur saturée en présence d'un excès de liquide, la dissolution d'un corps solide dans un liquide, la décomposition limitée d'un corps solide ou liquide qui dégage des gaz, toutes ces répartitions, dis-je, obéissent à des lois analogues, parce qu'elles sont déterminées uniquement par les actions qui s'exercent à la surface de séparation des deux portions distinctes d'une masse hétérogène. Les mêmes raisonnements montrent que l'équilibre final est réglé dans tous les cas par un certain rapport fixe ou coefficient, indépendant des volumes relatifs des deux systèmes mis en présence.

2. Attachons-nous spécialement au coefficient de partage d'un corps entre deux dissolvants. Il est naturel de comparer ce coefficient avec les solubilités du corps dans chacun des dissolvants envisagé séparément. Le dissolvant le plus actif, je veux dire celui dans lequel le corps est le plus soluble isolément, est aussi celui qui en prend à volume égal

la plus forte proportion, lorsque les deux liquides sont en présence; cette relation, presque évidente, ne nous a pas offert d'exception.

3. Mais le coefficient de partage varie avec la concentration; il varie par degrés successifs et continus. En général l'influence du dissolvant le plus actif s'exalte par la dilution; cependant l'acide succinique, en présence de l'eau et de l'éther, fait exception. A mesure que les liqueurs deviennent plus étendues, le coefficient semble, pour tous les systèmes expérimentés, tendre vers une certaine limite, limite qu'il suffit d'envisager dans la plupart des applications.

4. Substituons donc cette limite au coefficient, pour plus de simplicité, dans les déductions qui vont suivre. Pour enlever à l'aide d'un dissolvant un corps dissous dans un autre liquide, un même volume du nouveau dissolvant peut être utilisé de deux manières différentes, selon qu'il est employé d'un seul coup ou par fractions égales et successives. Dans ce dernier cas, la quantité (1) qui demeure dissoute par le liquide primitif décroît suivant une progression géométrique : $\frac{A}{B} + (1 + k)^n$; tandis que le même volume étant employé d'un seul coup on a : $\frac{A}{B} + 1 + nk$.

5. D'après ces mêmes lois, il est en général facile de s'assurer si un corps dissous dans un liquide et susceptible d'être partagé par un autre dissolvant est un principe défini ou un mélange. Il suffit d'agiter la liqueur avec plusieurs portions successives de l'autre dissolvant et de déterminer chaque fois le coefficient de partage. Si la liqueur est convenablement étendue, les valeurs successives de ce coefficient seront constantes ou sensiblement, dans le cas d'un principe défini. Au contraire, dans le cas d'un mélange, elles varieront d'autant plus rapidement que chacun des principes mélangés sera caractérisé par un coefficient de partage plus différent des

(1) A est le poids total du corps dissous avant tout partage; B le poids qui demeure dans le dissolvant primitif à la fin de l'essai; k le poids dissous par l'une des n fractions du second dissolvant, au début.

autres. De là résultent certains préceptes précis pour la séparation des corps dissous, principes trop aisés à formuler pour y insister davantage.

6. Dans ce qui précède nous avons insisté surtout sur les coefficients de partage tels qu'on les a obtenus avec des liqueurs étendues, parce que c'est le cas le plus intéressant dans les applications; mais pour compléter la théorie il est nécessaire d'envisager aussi les liqueurs concentrées. A mesure que les liqueurs deviennent plus concentrées, le coefficient tend aussi vers une certaine limite, du moins dans le cas où le corps soluble possède une solubilité finie dans chacune des liqueurs. A première vue, il semblerait que cette limite dû être exprimée par le rapport des solubilités dans les deux liquides envisagés isolément. Cependant nous avons reconnu, non sans surprise, qu'il n'en est pas ainsi : il se passe ici quelque chose d'analogue à la diminution de tension de vapeur des liquides mélangés, laquelle est d'ordinaire moindre que la somme des tensions séparées.

Soit, par exemple, l'iode en présence de l'eau et du sulfure de carbone. A 18 degrés, 10 centimètres cubes de sulfure de carbone saturé séparément renferment 1^{gr},85 d'iode, et 10 centimètres cubes d'eau saturée, 0^{gr},014 (ce dernier chiffre augmente un peu avec le temps, mais à ce qu'il semble par suite d'une formation lente d'acide iodhydrique) : le rapport est 1 : 132. Or, en agitant le sulfure de carbone presque saturé d'iode avec de l'eau, nous avons trouvé, à 18 degrés, que 10 centimètres cubes de la liqueur sulfocarbonique retiennent 1.74 d'iode; et 10 centimètres cubes de la liqueur aqueuse, 0,0042 : rapport, 1 : 410, c'est-à-dire trois fois moindre.

De même pour l'acide succinique en présence de l'eau et de l'éther, bien que l'écart soit moins considérable. En effet :

A 15 degrés, 10 centimètres cubes d'eau saturée séparément d'acide succinique en renferment 0,584; densité ; 1,0177;

A 16 degrés, 10 centimètres cubes d'éther anhydre saturé renferment 0,056; densité : 0,7257;



Rapport des solubilités : 10,4. Or le coefficient de partage calculé pour cette concentration même serait 6,8.

Comme ce dernier chiffre se rapporte à l'eau saturée d'éther et à l'éther saturé d'eau, nous avons cru devoir répéter l'expérience en agitant l'eau et l'éther simultanément avec un excès d'acide succinique.

A 15 degrés, 10 centimètres cubes de la liqueur aqueuse ainsi préparée renferment 0,609 d'acide succinique, et 10 centimètres cubes de la liqueur éthérée 0,103. Le rapport, 6,0, est cette fois inférieur au coefficient 6,9.

Le coefficient de partage n'est donc pas identique, même pour les liqueurs très-concentrées, avec le rapport des solubilités.

7. Au surplus, il est facile de concevoir qu'il ne saurait en être ainsi, lorsqu'on étudie les liqueurs concentrées dans le cas où le corps soluble se mêle en toutes proportions avec un des dissolvants, tout en conservant une solubilité limitée dans l'autre dissolvant. Le brome, par exemple, se mêle en toutes proportions avec le sulfure de carbone, tandis qu'il possède une solubilité limitée dans l'eau : 10 centimètres cubes d'eau saturée à 20 degrés renferment $0^{gr},325$ de brome. Or nous avons trouvé le coefficient de partage du brome entre l'eau et le sulfure de carbone voisin de 1 : 80 pour presque toutes les solutions. Même dans le cas extrême où 10 centimètres cubes de liqueur sulfocarbonique renfermaient $10^{gr},15$ de brome, 10 centimètres cubes de la liqueur aqueuse contenaient seulement 0,170 de brome, c'est-à-dire la moitié de la quantité correspondante à la saturation. Le rapport des solubilités séparées est ici infini, tandis que le coefficient de partage demeure fini.

8. Reste à envisager les liqueurs concentrées dans le cas où les deux solubilités sont infinies, c'est-à-dire où le corps soluble se mêle en toutes proportions avec chacun des deux dissolvants envisagés séparément. Tel est l'acide acétique en présence de l'eau et de l'éther. Ici se produisent des phénomènes tout particuliers. Si l'on mêle une grande quantité d'acide acétique pur avec une petite quantité d'eau, l'éther dissout ce mélange en toutes proportions. En augmentant peu

à peu la quantité d'eau, il arrive un moment où la liqueur se sépare en deux couches : ce moment dépend du rapport entre l'acide acétique et l'éther. Les deux couches ainsi formées renferment toutes deux les trois liquides, eau, éther, acide acétique, en proportion notable quoique inégale; et leur composition relative en éther et acide change de nouveau beaucoup par l'addition d'une faible quantité d'eau. La présence d'une grande quantité d'acide acétique accroît d'autre part la solubilité de l'éther dans l'eau, en donnant lieu à des solutions spéciales; et l'addition de nouvelles quantités d'éther à ces dissolutions donne lieu à des phénomènes analogues à ceux qui viennent d'être décrits. En raison de ces phénomènes, c'est seulement dans la série des systèmes où la proportion d'acide acétique est beaucoup plus faible que celle de l'eau ou de l'éther, c'est seulement, dis-je, dans de tels systèmes qu'il est permis d'envisager la liqueur aqueuse et la liqueur éthérée comme jouant le rôle de dissolvants comparables dans toute la série.

9. Résumons maintenant en peu de mots quelques relations simples entre la composition des acides organiques et le coefficient de partage.

L'éther enlève à l'eau en plus fortes proportions :

1° L'acide homologue le plus carburé

$$C^4H^2O^8 : C = 10,5 - 3,3\ p. \quad C^8H^6O^8 : C = 5,1 + 3\ p.$$
$$C^4H^4O^4 \text{ comparé à } C^8H^8O^4.$$

2° L'acide monobasique de préférence à l'acide bibasique correspondant

$$C^4H^4O^4 : C \text{ voisin de } 2. \quad C^4H^2O^8 : C = 10,5 - 3,3\ p.$$
$$C^8H^8O^4 \text{ comparé à } C^8H^6O^8.$$

3° L'acide monobasique de préférence à un acide bibasique de composition très-voisine :

$$C^4H^4O^4 \text{ comparé à } C^7H^6O^8.$$

4° Les acides les moins oxygénés de préférence aux acides qui renferment autant de carbone et d'hydrogène :

$$C^8H^6O^8 : C = 5,1 + 3\ p. \quad C^8H^6O^{10} : C = 49 - 5,6\ p.$$
$$C^8H^6O^{12} : C = 133 - 8\ p.$$

10. *Deux corps étant mis en présence simultanément de deux dissolvants se partagent entre eux comme si chacun de ces corps agissait isolément.* — Cette relation fort importante a été vérifiée avec l'eau et l'éther sur divers mélanges acétotartriques et oxalotartriques. Elle est analogue à la loi de solubilité des gaz mélangés.

Mémoire sur les extraits sulfocarboniques, et sur leur emploi dans la préparation des huiles médicinales;

Par M. J. Lefort.

Dans un mémoire très-remarquable intitulé : *Sur la nature des parfums et sur quelques fleurs cultivables en Algérie* (1), Millon a indiqué que si on lessivait par l'éther ou le sulfure de carbone purifié les fleurs dont le parfum n'est pas volatil, comme le jasmin, l'œillet et l'héliotrope, on obtenait après l'évaporation du véhicule des extraits gras qui possédaient tout à fait l'odeur de la fleur elle-même.

L'industrie n'a pas laissé passer inaperçue la découverte de Millon et, presque aussitôt, ces extraits reçurent dans la parfumerie une application importante : en effet, à l'aide de ces substances, le travail d'incorporation du parfum des fleurs aux graisses et aux huiles, si long, si coûteux et si incomplet, disparaît et est remplacé par un simple mélange ou par une dissolution qu'on est libre d'effectuer en tout lieu et au moment le plus convenable.

La propriété que nous avons reconnue au sulfure de carbone de dissoudre avec une grande facilité, et sans les altérer, les principes odorants, colorants et une partie des sels d'alcaloïdes contenus dans les feuilles herbacées, nous a suggéré l'idée d'isoler toutes ces substances à l'état d'extraits afin de les faire servir à la préparation des huiles médicinales. Tel est le but de ce travail.

---

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 3ᵉ série, t. XXX, p. 281 et 407. 1856.

§ I. — *Préparation et propriétés des extraits sulfocarboniques.*

Dans un matras à fond plat ou dans un flacon bouché à l'émeri, nous mettons une partie de poudre végétale très-sèche (1) et récemment pulvérisée avec trois parties de sulfure de carbone purifié (2); on bouche hermétiquement le vase et l'on agite le mélange de temps à autre.

Après un jour ou deux de macération, et lorsque le liquide qui surnage la poudre est suffisamment éclairci, on le décante dans un flacon et on le remplace par une même quantité de sulfure de carbone. A la suite de trois ou quatre traitements semblables, la poudre végétale abandonne la totalité, ou à peu près, de ses principes solubles dans le sulfure de carbone.

Les teintures réunies sont filtrées à l'aide d'un filtre de très-petite dimension et l'on recouvre l'entonnoir avec une cloche ou une lame de verre afin d'empêcher la volatilisation spontanée d'une partie du sulfure de carbone, puis on procède à la distillation.

Pour cela, le liquide est versé dans un ballon muni d'un tube recourbé qui plonge de quelques centimètres seulement dans un flacon contenant de l'eau froide. Le ballon est chauffé au bain-marie, et lorsque l'eau acquiert la température de 50 à 55 degrés, le sulfure de carbone distille sans entraîner avec lui l'odeur de la substance qu'il tenait en dissolution.

On arrête la distillation lorsque l'extrait contient encore un peu de sulfure de carbone, parce que si l'on expulsait entièrement celui-ci, il se produirait à la fin un vide qui ferait remon-

---

(1) Comme l'humidité oppose un certain obstacle à l'action dissolvante du sulfure de carbone, on expose préalablement les poudres végétales dans une étuve chauffée à 50 ou 60 degrés jusqu'à ce qu'elles soient sèches; à cette température, les principes vireux des plantes, tels que ceux de la belladone, de la jusquiame et de la cigüe, ne se volatilisent pas.

(2) Nous purifions le sulfure de carbone pour cet usage en le lavant à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et en le distillant ensuite avec le centième de son poids d'huile d'amandes douces; le sulfure de carbone possède après cette opération une odeur aromatique très-agréable.

ter une partie de l'eau du vase dans le ballon ; c'est pour prévenir cet inconvénient que nous faisons plonger de quelques centimètres seulement le tube recourbé dans l'eau qui sert à recueillir le sulfure de carbone distillé

Dans une opération en grand, il suffirait de verser la teinture sulfocarbonique dans un vase en porcelaine que l'on placerait dans le bain-marie d'un alambic parfaitement luté, et l'on ajouterait à l'extrémité inférieure du serpentin un petit tube recourbé qui plongerait constamment dans un vase contenant de l'eau froide afin d'y condenser le sulfure de carbone distillé; celui-ci peut servir indéfiniment à la préparation des extraits les plus divers, et malgré sa grande volatilité son emploi ne présente aucun danger lorsqu'on prend les précautions que nous venons d'indiquer.

La poudre végétale épuisée par le sulfure de carbone, comme du reste toutes celles qui ont servi à la préparation des teintures éthérées ou alcooliques, retient la moitié environ de son volume de véhicule qu'on retire par la distillation du résidu.

On prive l'extrait sulfocarbonique des dernières quantités de sulfure qu'il contient en le chauffant à l'air et au bain-marie jusqu'à ce que la substance ne donne plus lieu à un bouillonnement par suite de la volatilisation du véhicule ; l'odeur propre à la plante apparaît alors avec toute son intensité.

100 grammes de poudres impalpables sèches appartenant à des familles végétales très-différentes nous ont donné :

	gr.
Feuille de digitale.	2,89
— de belladone.	3,06
— de jusquiame.	3,24
— de stramoine.	2,96
— d'aconit.	3,21
— de cigüe.	3,18

Soit 3 grammes environ pour 100 grammes de poudre sèche ; or, si l'on considère que les plantes qui précèdent perdent pendant leur dessiccation les trois quarts de leur poids d'eau, on en conclut que 100 grammes de feuilles fraîches ne

contiennent pas plus de 0gr,75 de principes solubles dans le sulfure de carbone : nous pensons que les huiles médicinales ne renferment pas au delà de cette quantité de matière extractive.

Sauf l'odeur et la nature des sels d'alcaloïdes, la matière grasse que le sulfure de carbone extrait des plantes se présente avec des propriétés physiques et chimiques à peu près identiques.

Dans tous ces extraits nous avons trouvé comme principes constituants : 1° une matière grasse qui en forme la base ou l'excipient; 2° de la chlorophylle dissoute dans la matière grasse. Dans cet état, la chlorophylle possède une diffusion tinctoriale tellement considérable que quelques centigrammes d'extrait suffisent pour communiquer aux corps gras, liquides ou solides, une coloration verte très-prononcée. On peut juger d'après cela que les huiles médicinales n'en contiennent que des proportions très-minimes. Il est vrai d'ajouter qu'au point de vue de la thérapeutique, la coloration des huiles par la chlorophylle est tout à fait secondaire; 3° un principe odorant fixe propre à chaque végétal et qui possède une diffusion également considérable; 4° une ou plusieurs bases organiques à l'état de sels comme les végétaux les contiennent naturellement.

Par un singulier rapprochement, ces quatre substances sont précisément celles qui se trouvent dans les huiles médicinales.

Les extraits sulfocarboniques des plantes herbacées, surtout ceux obtenus avec les feuilles des solanées, possèdent une odeur vireuse très-prononcée et d'autant plus caractéristique qu'ils sont plus divisés sur une grande surface.

Leur consistance est butyreuse et ils tachent le papier à la manière de tous les corps gras.

Exposés à l'action de la chaleur, ils fondent vers 30° + 0 environ.

Leur couleur est toujours d'un vert extrêmement foncé ou d'un vert jaunâtre.

Leur saveur est amère, nauséabonde et très-persistante.

Si on les fait bouillir avec de l'eau distillée ils n'abandonnent que leurs sels organiques à ce véhicule.

L'alcool absolu les dissout et l'eau les précipite en grande partie.

L'éther sulfurique anhydre, le chloroforme, la benzine, les huiles volatiles, les huiles grasses, enfin tous les corps grás les dissolvent assez facilement; mais leur meilleur dissolvant est le sulfure de carbone qui s'en sature en toutes proportions.

Avec la potasse ou la soude, les alcaloïdes sont seuls dissous et la matière grasse n'est pas saponifiée, mais l'ammoniaque dissout en partie tous ces extraits.

Les réactifs ordinaires de l'atropine et de l'aconitine (iodhydrargirate de potasse, tannin) nous ont indiqué la présence évidente de ces alcaloïdes dans les extraits de belladone et d'aconit et nous avons encore confirmé ces résultats par l'expérimentation physiologique de la manière suivante.

Nous avons administré à deux jeunes chats 25 centigrammes d'extraits sulfocarboniques de belladone et d'aconit dissous dans un peu d'huile, représentant 10 grammes de poudre sèche ou 40 grammes de feuille fraîche. Après une demi-heure, ces animaux ont commencé à ressentir tous les effets d'un agent stupéfiant : le chat qui a reçu la belladone a ses pupilles largement dilatées, et celui auquel on a donné l'aconit a toute la partie inférieure de son corps comme frappée de paralysie. De plus ces deux animaux tombent dans un état de somnolence qui dure plusieurs heures, après lesquelles ils reviennent peu à peu à leur état normal.

Ces deux experiences sont très-incomplètes sans doute, mais nous les croyons suffisantes pour prouver que les extraits sulfocarboniques des feuilles de la belladone et de l'aconit contiennent, sinon la totalité, du moins une grande partie des principes actifs de ces plantes : nul doute qu'il en soit de même pour les extraits sulfocarboniques préparés avec d'autres végétaux.

Ce point était important à signaler pour le but que nous nous sommes proposé dans ce travail.

§ II. — *Préparation des huiles médicinales au moyen des extraits sulfocarboniques.*

D'après ce qui précède, on voit que les extraits sulfocarboniques étant très-solubles dans les huiles grasses et contenant une partie des principes actifs des plantes qui ont servi à les obtenir, constituent, comme les parfums de Millon, un moyen très-sûr et très-commode pour préparer les huiles médicinales.

Quelques remarques ne seront pas de trop ici pour appuyer cette opinion.

Lorsqu'on fait bouillir de l'huile d'olive avec une plante *fraîche* quelconque, on observe que l'huile ne se colore pas tant que l'eau de végétation n'a pas été expulsée; mais à mesure que la plante se dessèche, l'huile acquiert une teinte verte par la dissolution de la chlorophylle, en même temps qu'elle s'imprègne du principe odorant propre au végétal, et d'une petite quantité d'alcaloïde à l'état salin, lorsqu'on opère avec des végétaux de la famille des solanées, suivant les expériences de M. Valserres; quant aux matières dites extractives qui sont solubles dans l'eau et insolubles dans les corps gras, on sait que les huiles médicinales n'en renferment pas de traces appréciables.

Telle est la composition générale des huiles médicinales, et l'on voit qu'elle est absolument la même que celle que nous avons trouvée aux extraits sulfocarboniques. Or cette conclusion nous a amené à chercher si, en faisant dissoudre à froid ou au bain-marie des quantités déterminées à l'avance de ces extraits dans de l'huile d'olive, on ne parviendrait pas à préparer en quelque sorte extemporanément les diverses huiles médicinales dont la thérapeutique fait un si fréquent usage et qui, il faut bien le dire, ne possèdent pas toujours les propriétés qu'on y recherche.

Personne n'ignore, en effet, que ces médicaments ne peuvent se préparer que lorsque les feuilles fraîches sont entrées dans leur parfaite maturité et une fois, tout au plus, chaque année.

D'autre part, on sait aussi que l'action de la chaleur sur les huiles a pour conséquence fâcheuse de les oxyder très-rapidement, en un mot de les disposer à rancir, et partant de les altérer d'une manière notable. Il en résulte que ces médicaments, destinés à produire une action adoucissante sur le derme, ne sont souvent que des agents irritants lorsqu'ils ont été préparés depuis un certain temps. C'est pour obvier à cet inconvénient que déjà Lhermite avait conseillé l'emploi de l'alcool pour épuiser les plantes végétales sèches et réduites en poudre; mais ce mode opératoire ne pouvait être recommandé parce qu'on avait constaté que l'alcool ne dissolvait pas aussi bien que les huiles tous les principes que l'on savait exister dans les huiles médicinales.

A l'alcool, M. Orttlieb a substitué l'éther pour épuiser les poudres végétales, et M. Dorvault (1) pense que ce procédé peut donner de bons résultats : nous croyons cependant que le prix élevé de l'éther sulfurique s'opposera toujours à ce que le mode opératoire signalé par M. Orttlieb soit employé dans la pratique de la pharmacie.

Nous pensons donc éviter ces écueils par l'emploi du sulfure de carbone qui épuise même mieux que l'alcool et l'éther les plantes sèches de tous les principes qui se rencontrent dans les huiles médicinales.

Nous avons montré précédemment que 100 parties de poudre sèche d'une feuille quelconque (aconit, belladone, etc.) fournissaient 3 parties d'extrait sulfocarbonique; or, comme on sait qu'une feuille fraîche perd les trois-quarts de son poids en se desséchant, la posologie des huiles médicinales à l'aide de ces matières est donc facile à régler. En voici les exemples.

Huiles médicinales simples.

(Belladone, stramoine, jusquiame, cigüe.)

D'après les traités de pharmacie, 200 grammes d'huile d'olive doivent contenir les principes solubles dans ce véhi-

(1) *L'officine*, p. 542. 1867.

cule de 100 grammes de plante fraîche, ou de 25 grammes de plante sèche : suivant nos analyses, 25 parties de plante sèche donnant 0gr,75 d'extrait sulfocarbonique, on doit donc obtenir, en dissolvant cette quantité d'extrait dans 200 grammes d'huile d'olive, une huile médicinale comparable par ses propriétés thérapeutiques à celle qui a été préparée à chaud et avec une plante fraîche : telle est notre opinion. Mais comme un léger excès d'extrait ne peut qu'ajouter aux effets du médicament, et afin de composer une formule générale avec des nombres ronds, nous proposons de préparer les huiles médicinales simples de la manière suivante :

Extrait sulfocarbonique de belladone, de cigüe, de jusquiame ou de stramoine.	1 partie.
Huile d'olive.	200 parties.

On met l'extrait dans une capsule de porcelaine avec une petite quantité d'huile et on l'expose au bain-marie afin de fluidifier le mélange et de faciliter la dissolution de l'extrait, puis on y ajoute le reste de l'huile d'olive froide.

Si l'extrait a été bien préparé, on obtient une dissolution complète dans l'espace de quelques instants et l'huile médicinale possède l'odeur de celles qui sont obtenues par la méthode habituelle; mais ce qu'il importe le plus de savoir, c'est qu'elle renferme le principe actif de la plante elle-même.

Voilà pour la préparation des huiles médicinales obtenues avec les plantes dites vireuses.

En ce qui concerne les huiles médicinales que l'on prépare par digestion et avec les plantes sèches telles que la camomille et le millepertuis, l'opération n'offre pas plus de difficultés; prenons comme exemple l'huile de camomille parce qu'elle est la plus importante.

100 parties de fleur de camomille (1) donnent 5 parties d'extrait demi-solide, vert sale, qui répand fortement l'odeur

(1) La fleur de camomille contient deux principes odorants, l'un volatil, l'autre fixe, et qui sont tous les deux très-solubles dans le sulfure de carbone. Comme la pulvérisation de cette fleur, déjà très-difficile, lui

propre à la fleur. Il résulte de là qu'en dissolvant dans 200 grammes d'huile d'olive 1 gramme de cet extrait on obtient l'huile de camomille réunissant toutes les propriétés qu'on recherche dans ce médicament.

Huiles médicinales composées.

Le baume tranquille est la seule huile médicinale dans laquelle on fait entrer des substances un peu différentes; aussi sa préparation s'effectue-t-elle en deux temps : le premier avec les plantes fraîches, le deuxième avec les plantes sèches.

Ce médicament se prête non moins bien que les précédents au mode opératoire décrit plus haut; il suffit pour cela de remplacer les feuilles fraîches par le quart de leur poids de poudres sèches et d'y mélanger toutes les plantes aromatiques réduites également en poudre.

Le mélange de ces substances est ensuite épuisé par le sulfure de carbone, et l'on obtient finalement un extrait composé, contenant tous les principes fixes et les parties les plus volatiles des feuilles et des fleurs qui entrent dans la composition du baume tranquille.

En résumé, obtenir sans l'emploi de la chaleur, en toute saison, et en quelque sorte extemporanément, les huiles médicinales contenant toujours la même quantité de principes actifs, tel est le problème que nous pensons avoir résolu, et n'y serions-nous pas parvenu, que nous considérons comme un devoir pour la pharmacie de redoubler d'efforts afin de perfectionner la préparation de médicaments d'un usage si répandu et si souvent défectueux.

---

fait perdre une partie de son huile volatile, voici comment nous opérons pour en obtenir l'extrait sulfocarbonique.

La fleur très-sèche est fortement contusée dans un mortier de marbre afin de détacher les pétales des pédoncules et d'écraser ces derniers qui renferment surtout la matière aromatique fixe, et l'on épuise ensuite le tout, pétales et pédoncules, par le sulfure de carbone à la manière ordinaire.

Hydrate de chloral. Préparation et caractères;

Par M. Z. Roussin.

Des recherches physiologiques et des observations cliniques récentes viennent d'appeler l'attention sur un composé organique connu depuis longtemps en chimie sous le nom d'hydrate de chloral (aldéhyde trichlorée). Il importe au plus haut degré que cet agent nouveau de la thérapeutique soit expérimenté dans les meilleures conditions et que dès à présent les médecins et les pharmaciens soient fixés sur les procédés les plus *propres* à le produire et les moyens d'en reconnaître la pureté. Cette note n'a d'autre but que de répondre à ces deux exigences.

Préparation Les traités spéciaux mentionnent deux procédés distincts de préparation : 1° le procédé de MM. Dumas et Liebig, fondé sur l'action directe du chlore sec réagissant sur l'alcool absolu; 2° le procédé de M. Staédeler, fondé sur la réaction des éléments du glucose, du peroxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique.

J'ai successivement employé les deux méthodes, et je n'hésite pas à déclarer que le procédé de M. Dumas est le seul capable de produire en abondance et dans un état de pureté convenable l'hydrate de chloral nécessaire aux besoins de la médecine. L'étude attentive des diverses conditions de cette préparation délicate m'a bientôt amené à modifier le procédé de M. Dumas de manière à le rendre tout à fait pratique et à obtenir un produit très-pur et abondant. Ces modifications consistent : 1° à supprimer complétement l'intermédiaire du chloral liquide qui détermine une perte notable et provoque la formation de produits secondaires difficiles à éliminer ultérieurement; 2° à purifier l'hydrate de chloral par une expression énergique terminée par une dernière distillation.

Voici les détails exacts du procédé que j'ai employé :

Le générateur de chlore est une de ces bonbonnes de grès de 50 à 60 litres que l'on trouve si aisément dans le commerce. On installe cette bonbonne dans un bain de sable profond

placé sur un fourneau et l'on y introduit 5 à 6 kilogrammes de bioxyde de manganèse non pulvérisé, mais seulement concasse en morceaux de la grosseur d'un œuf, sur lesquels on verse 7 kilogrammes d'acide chlorhydrique fumant. Au moyen d'un tube de plomb, le chlore est conduit d'abord dans un premier flacon de Woolf renfermant 3 kilogrammes d'acide sulfurique à 66 degrés, puis dans un autre flacon de Woolf renfermant 10 kilogrammes du même acide, et finalement traverse une éprouvette, tubulée inférieurement et remplie de chlorure de calcium bien desséché. Au sortir de cette éprouvette le chlore est dirigé, au moyen d'un tube de verre, muni d'un bouchon de liége, jusqu'au fond d'une cornue tubulée renfermant 500 grammes d'alcool très-pur et *complétement anhydre*.

Cette cornue est assujetie dans une petite bassine de cuivre placée sur un fourneau et doit être inclinée de telle facon que les produits condensés puissent incessamment retomber dans l'intérieur. Pour assurer cette condensation, j'engage dans le bec de la cornue, au moyen d'un bouchon de liége, l'extrémité inférieure d'un réfrigérant de Liebig dont l'autre extrémité se termine par un long tube qui débouche soit à l'extérieur du laboratoire, soit dans la hotte d'une cheminée d'appel.

Tous les bouchons étant soigneusement lutés avec le lut gras argileux, on élève progressivement la température du générateur de chlore, de manière à entretenir un courant de gaz assez vif et non interrompu. Avec les doses précédentes de peroxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique, le chlore continue à se dégager durant onze heures consécutives avec la plus grande régularité. Pendant la première journée, la cornue renfermant l'alcool absolu doit être entourée d'eau froide, attendu qu'il se produit une élévation notable de température. Durant la seconde journée, la température de cette eau doit être portée de 50 à 60 degrés, et enfin, durant la troisième il est indispensable que le bain marie soit maintenu en continuelle ébullition. Dans les conditions précédentes, il ne faut pas en effet moins de trente à trente-trois heures d'un courant non interrompu de chlore pour convertir en chloral les 500 grammes d'alcool absolu renfermés dans la cornue. Durant tout ce

temps il se dégage, par le tube de l'extrémité de l'appareil, des torrents de gaz acide chlorhydrique, renfermant quelques produits éthyliques très-volatils. La fin de l'opération est du reste indiquée par le peu de volatilité du liquide chloro-alcoolique et l'apparition de la couleur jaune verdâtre du chlore dans l'atmosphère de la cornue. Le liquide est devenu de consistance oléagineuse et répand d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. On enlève la cornue et par la tubulure on fait tomber, dans le liquide encore chaud, une quantité de craie pulvérisée suffisante pour absorber tout l'acide chlorhydrique qui souille le produit. Lorsque toute effervescence est terminée et que le liquide est éclairci par le repos, ce qui arrive promptement, on le verse dans un vase à large ouverture où il cristallise par le refroidissement. On obtient de la sorte une masse blanche d'hydrate de chloral formée de longues aiguilles enchevêtrées, mais souillées par une matière liquide, volatile comme l'hydrate de chloral lui même et que la distillation est impuissante à séparer. On soumet cette masse à une expression énergique qui chasse du premier coup la plus grande partie de la matière liquide. Le gâteau est à son tour comprimé entre des linges ou des papiers buvards secs, jusqu'à ce qu'il ne produise plus aucune tache sur ces substances absorbantes et que la matière soit devenue complétement sèche et faible. On l'introduit alors dans une cornue munie d'une allonge et d'un récipient et l'on procéde à la distillation. Tout le liquide, au fur et à mesure qu'il distille, se prend en cristaux durs et cassants jusqu'à la dernière goutte.

Il arrive quelquefois que le liquide chloro-alcoolique brut se prend très-lentement ou très-incomplétement en cristaux et que l'expression n'aurait d'autre effet que d'isoler une très-petite quantité de matière solide. Dans ce cas, on soumet immédiatement ce liquide à la distillation et on fractionne les produits; tous ceux qui se sont solidifiés sont ensuite soumis à l'expression.

L'hydrate de chloral, même très-pur, a une légère tendance à se déshydrater par l'application de la chaleur, de telle sorte que les premiers produits de la distillation sont souvent un peu humides et restent liquides; de leur côté, les derniers sont li-

guides et souvent très-odorants par suite de la mise en liberté d'un peu de chloral anhydre. En conséquence, si l'on sépare les premiers produits, il faut aussi séparer les derniers et ne recueillir que les quatre cinquièmes intermédiaires, ou bien, ce qui est préférable, recueillir ensemble et mélanger tout le produit distillé qui se concrétera complétement si les compressions ont été suffisantes.

Le rendement que j'ai obtenu est un peu variable suivant chaque opération. Néanmoins, chaque dose de 500 grammes d'alcool absolu ne m'a jamais fourni moins de 400 grammes d'hydrate de chloral pur et sec. Je crois que ce rendement pourra être facilement augmenté dans des opérations continues.

Ainsi qu'on pourra le remarquer, j'ai supprimé, comme étant complétement inutile, l'emploi du flacon laveur, destiné à priver le chlore de l'acide chlorhydrique.

L'appareil dessiccateur, décrit plus haut, peut servir à la transformation en hydrate de chloral d'environ 3 kilogrammes d'alcool absolu, c'est à-dire à la déshydratation complète de plus de 7,000 litres de chlore gazeux. Pour que l'opération marche régulièrement, il suffit chaque jour de remplacer dans le générateur le bioxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique. Dès que le chlorure de calcium de l'éprouvette tubulée commence à s'humidifier, il devient évident que l'acide sulfurique du flacon de Woolf ne dessèche plus convenablement le chlore; il faut suspendre l'opération et remplacer par des acides neufs ces acides étendus, qu'il est du reste facile de concentrer à nouveau pour une opération ultérieure.

Quant aux produits liquide provenant de l'expression, ils renferment une certaine quantité d'hydrate de chloral dont il est possible de faire l'extraction par dissolution dans l'eau et distillation ménagée de ces liqueurs sur du chlorure de calcium desséché.

Caractères de l'hydrate de chloral.

Les caractères tant physiques que chimiques de l'hydrate de chloral sont très-imparfaitement exposés dans les traités spé-

ciaux, de telle sorte que dans l'état actuel de nos connaissances les médecins et les pharmaciens sont dans l'impuissance de contrôler la pureté et même l'identité de ce produit. L'étude spéciale que j'ai faite de l'hydrate de chloral permet aujourd'hui de combler cette lacune.

L'hydrate de chloral pur se présente sous la forme de longues aiguilles prismatiques enchevêtrées, très-blanches, semblables à celles de l'acide acétique monohydraté et solidifié. Son odeur, à la température ordinaire, est douce, agréable et rappelle un peu celle du chloroforme; il ne répand à l'air ou à l'approche d'une baguette imprégnée d'ammoniaque aucune trace de vapeurs visibles; sa saveur, d'abord douce, devient ensuite un peu âcre. Pressés, même très-fortement, entre deux papiers buvards, les cristaux d'hydrate de chloral ne doivent produire aucune tache; ces cristaux, assez durs, doivent en outre se réduire aisément en une poudre sèche et friable. Exposé à l'air libre et à la température ordinaire, l'hydrate de chloral se volatilise lentement et complétement sans laisser trace de résidu et sans attirer sensiblement l'humidité; néanmoins, exposé quelque temps dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, il peut se résoudre en liquide. L'hydrate de chloral fond à la température de + 50° et constitue alors un liquide incolore, extrêmement limpide, fort réfringent et beaucoup plus lourd que l'eau. Il bout et distille intégralement, entre + 115 et + 120.

L'hydrate de chloral est complétement soluble dans de très-petites quantités d'eau; une légère élévation de température hâte très-notablement cette dissolution. Il se dissout également dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine et les corps gras.

Cette aptitude à la dissolution dans tous les véhicules facilitera singulièrement les applications thérapeutiques, tant internes qu'externes, de l'hydrate de chloral.

La solution aqueuse de l'hydrate de chloral est complétement limpide, peu odorante, sans action sur les papiers réactifs et sur une dissolution d'azotate d'argent. Cette solution, même assez étendue, se trouble immédiatement, à froid, par l'addition de quelques gouttes de solution aqueuse de potasse caustique; en

même temps il se développe une odeur très-franche et très-suave de chloroforme, produit normal de cette réaction. Les carbonates alcalins produisent la même réaction, par une légère élévation de température, comprise entre + 30 et + 40 degrés, c'est-à-dire correspondant à la température normale du corps humain, de telle sorte qu'il est complétement impossible que l'hydrate de chloral ingéré ou absorbé par l'économie d'une manière quelconque ne se transforme pas dans un temps assez court en formiate alcalin et chloroforme.

Sur une nouvelle falsification de la cochenille;

Par M. Ernest Baudrimont.

La cochenille du Mexique (*coccus cacti*), insecte hémiptère, homoptère de la famille des *coccidés* ou *gallinsectes*, est une substance tinctoriale d'une haute valeur en raison de la belle matière colorante qu'elle renferme. Aussi a-t-on cherché à multiplier sa production en dehors de la région où on la cultive depuis si longtemps; c'est pourquoi la *cocciculture* s'est répandue successivement du Mexique à Haïti, aux Canaries, en Espagne, en Algérie, à Java, etc. — Il en est résulté un certain nombre d'espèces commerciales plus ou moins renommées, non-seulement d'après les pays d'où elles proviennent, mais d'après les modes de récolte et de préparation que l'on fait subir à ces petits animaux. De là les diverses variétés dites *cochenille fine* ou *mestèque*, *C. grise* ou *jaspée*, *C. noire*, *C. rougeâtre*, etc.

Les deux premières variétés, grises toutes deux, étant les plus estimées, on a cherché à communiquer leurs caractères et leur aspect aux cochenilles noires ou rougeâtres, tout en augmentant leur poids à l'aide de matières étrangères. C'est ainsi que le *talc*, la *céruse*, la *limaille de plomb*, la *soudure des plombiers*, etc., ont été tour à tour employés pour produire ce genre de fraude. On a même été jusqu'à fabriquer des fausses cochenilles en préparant une pâte avec des grabeaux de cet animal qu'on associait à du verre pilé, du sable et de la terre, pâte

qu'on moulait ensuite en petits grains arrondis et striés.

Tous ces genres de falsifications ont été complétement décrits par M. le professeur Chevallier dans son *Dictionnaire des falsifications;* et c'est sans doute parce qu'il est devenu très-facile de constater la présence des ces corps étrangers dans les cochenilles auxquelles on les ajoute, que les falsificateurs ont inventé d'autres moyens de tromper sur la qualité de cette marchandise : nous en avons eu tout récemment la preuve.

Déjà il y a quinze ou seize ans, j'avais reconnu dans un bel échantillon de cochenille faisant partie des collections de l'École de pharmacie, la présence de petits débris d'écailles de poisson fines, brillantes, nacrées, identiques à l'*essence d'Orient*, et qui tapissaient les anneaux qui composent l'abdomen du *coccus cacti*. Cette addition frauduleuse était probablement trop dispendieuse, car je ne l'ai pas retrouvée depuis cette époque. Mais on a imaginé plus récemment un autre genre de fraude que j'ai pu constater, il y a trois mois, et qui m'a semblé très-remarquable au point de vue de la belle apparence du produit en même temps qu'il m'a paru très-préjudiciable pour l'acheteur. L'échantillon qui fut soumis à mon examen présentait le plus bel aspect : il était composé de grosses et magnifiques cochenilles très-légères, de forme bien nette, à anneaux rendus très-distincts par une matière blanche abondante, logée dans leurs interstices et donnant à l'ensemble une teinte grise caractérisée.

Cette matière ressemblait beaucoup à l'enduit blanchâtre de nature cireuse, que sécrète naturellement l'espèce animale qui nous occupe, mais qui se trouve en bien plus grande abondance chez le *coccus sinensis* et le *coccus ceriferus*.—Seulement, au lieu de se dissoudre dans l'éther comme le ferait celle-ci, cette substance se détachait de l'insecte sous l'influence de ce liquide et se déposait promptement au fond des tubes où se faisait l'expérience : c'est ce qui me donna l'idée d'examiner ce produit.

Ayant pu en recueillir une petite quantité, je fus fixé de suite sur la nature minérale en le voyant résister à l'action de la chaleur rouge après qu'on l'eut placé sur une feuille de platine qu'on chauffa fortement. La lourdeur de cette poudre et

son inaltérabilité au feu m'ayant fait soupçonner la présence du *sulfate de baryte*, je pris alors 4 grammes de cette cochenille, et les ayant incinérés, j'en obtins une cendre blanche pesant 0^{gr},98. — Celle-ci, traitée par l'acide azotique, laissa un résidu insoluble, lequel filtré, lavé et calciné, fut réduit à 0^{gr},78. J'opérai alors sur lui quelques réactions et je pus reconnaître :

1° Que la flamme réductrice du chalumeau la transformait en un sulfure soluble noircissant l'argent;

2° Que sa fusion avec le carbonate de soude pur et sec donnait lieu à un sulfate soluble et à un corps blanc, insoluble dans l'eau, mais attaquable par l'acide chlorhydrique, d'où résultait un sel ayant toutes les propriétés du chlorure de baryum.

Il me fut donc prouvé par là que la matière qui avait servi à falsifier cette cochenille était du *sulfate de baryte* et que l'échantillon en renfermait 19,50, soit 20 p. 100. — Le reste des cendres que l'acide azotique avait dissous correspondait à 4,25 p. 100. Ce chiffre se rapproche beaucoup de celui qu'a trouvé dernièrement M. Ch. Mène dans le dosage qu'il a fait des matières minérales de la cochenille (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1869, t. LXVIII, p. 666).

Ce qui rend cette falsification remarquable, c'est que le produit n'a rien perdu de sa légèreté habituelle malgré son association à du sulfate de baryte. En effet, j'ai pu compter jusqu'à 165 individus dans 2 grammes de cette cochenille, tandis qu'un autre échantillon de cet insecte en apparence moins beau et moins gros, mais plus pur, ne m'a fourni que 153 individus pour le même poids. Ceci résulte bien certainement des moyens employés pour établir cette fraude. On doit prendre pour cela la variété commerciale noire qu'on gonfle d'abord à l'aide de la vapeur d'eau; puis on la roule ensuite dans du *blanc de baryte* (sulfate) préparé par précipitation, afin de l'avoir en poudre d'une ténuité extrême. En effet, examinée au microscope, cette poudre ne présente aucune texture cristalline; elle a toute l'apparence d'un précipité.

Le gonflement par la vapeur est prouvé en appréciant à l'aide de la dessiccation la proportion d'eau contenue dans

cette cochenille : elle est de 11 p. 100, tandis qu'elle varie au plus de 4 à 6 p. 100 dans les échantillons exempts de toute fraude.

La légèreté donnée au corps de l'insecte par sa tuméfaction à l'aide de la vapeur rachète donc la lourdeur qu'il recevrait du sulfate de baryte qu'on lui ajoute; il en résulte pour cette cochenille une apparence des plus belles et des plus remarquables. Mais il sera toujours facile de reconnaître cette addition frauduleuse en agitant 1 gramme environ de cette cochenille avec 4 à 5 centimètres cubes d'éther dans un tube à essais; le sulfate de baryte se détachera presque complétement des anneaux de l'abdomen de l'animal et se déposera à l'état de poudre blanche. On pourra l'isoler ensuite par décantation et l'examiner comme il a été dit plus haut. — Par une simple incinération de l'insecte, on arriverait au même but.

J'ai su depuis que cette nouvelle falsification était pratiquée à Londres dans trois fabriques qui achètent chacune jusqu'à 120.000 fr. de cochenille ordinaire du Mexique pour la convertir en fausse cochenille grise. Ils vendent ensuite celle-ci, sans rien cacher de sa préparation, sous la dénomination de *cochenille plombée* ou *chargée*. Ce sont enfin quelques droguistes des autres pays qui l'accaparent, soit pour la mélanger à de la cochenille grise naturelle, soit le plus souvent pour la vendre telle quelle à un taux qui leur fait réaliser d'assez forts bénéfices; car l'excès d'eau (5 p. 100) réuni au sulfate de baryte, représente 25 p. 100 de matières étrangères. Or, la cochenille noire valant en moyenne 8 fr. 25 cent. le kilogramme, en en déduisant un quart de cette somme, soit 2 fr., il en résulte qu'avec 6 fr. 25 cent. de cochenille noire, soit 750 grammes, les falsifications produisent 1 kilogramme de cochenille chargée qu'ils vendent en moyenne 7 fr. 25 cent. Viennent ensuite ceux qui la livrent comme cochenille grise véritable, au prix moyen de 9 fr. 25 cent. Heureusement l'analyse chimique est là pour dévoiler de telles fraudes et pour empêcher le profit de bénéfices aussi immérités.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur quelques phénomènes de décomposition, produits par la lumière;

Par M. Morren.

Le *Compte rendu* de la séance du 12 juillet dernier contient un Mémoire de M. Abel sur les propriétés explosives des corps. Les conclusions de ce savant sont en telle coïncidence avec les faits dont je m'occupe en ce moment, que j'ai besoin de faire connaître à l'Académie d'abord toute l'adhésion que m'inspire ce remarquable travail et ensuite les faits nouveaux qui, rencontrés dans une voie différente, apportent cependant des vérifications de plus aux conclusions de M. Abel.

M. Tyndall, dans des publications récentes, a appelé l'attention et les recherches des physiciens et des chimistes sur un mode particulier d'analyse et de synthèse. Il a soumis les vapeurs de différents corps à l'action de la lumière puissamment concentrée par une lentille. C'est principalement la lumière électrique qui a été employée, et les corps étudiés ont été surtout des corps de nature organique.

J'ai suivi le physicien anglais dans la voie qu'il indique, mais en me bornant à l'emploi de la lumière solaire et à l'examen des gaz les plus simples et des corps volatils de la chimie minérale. Les molécules de ces corps sont moins complexes, moins mobiles, et dès lors plus facilement saisissables dans les composés qu'elles peuvent former.

On sait que les rayons divers qui composent la lumière solaire forment trois groupes : calorifiques, lumineux et chimiques, et les mouvements ondulatoires correspondants à chacun d'eux sont de plus en plus rapides.

Tous les corps de la chimie peuvent être classés en deux séries : le première (l'acide sulfureux SO^2 en est le type) est

celle des corps qui se forment sous l'action de la chaleur ; la seconde (je citerai l'*acide chlorhydrique*) est celle des corps qui se produisent sous l'action des rayons chimiques.

J'ai reconnu, et j'indique ici à grands traits les résultats de nombreuses expériences, j'ai reconnu qu'il me fallait admettre la conclusion suivante : Si un corps se forme et se maintient dans certaines conditions ondulatoires, il faut que les oscillations propres des atomes qui constituent sa molécule soient différentes de celle du milieu, où le corps a été produit. Mais si l'on transporte le corps dans un autre milieu où se produisent des vibrations synchrones avec celles de ses atomes, les vibrations de ces derniers deviennent plus énergiques, et, la force vive qu'ils accumulent ainsi devenant rapidement considérable, les atomes sont jetés à une distance les uns des autres plus grande que le rayon de leur sphère d'action. L'édifice atomique précédemment formé est démoli ; les atomes conservant leurs attractions spéciales forment un édifice nouveau, possible dans les conditions d'oscillation qui les entourent, par conséquent ne possédant plus les mêmes oscillations synchrones que celles du milieu. Un exemple pris parmi les faits nombreux que l'expérience m'a donnés fera mieux saisir ma pensée. Ainsi l'acide sulfureux, SO^2, est édifié avec une facilité extrême par l'action de la chaleur sur le soufre et l'oxygène. Ce gaz, produit sous l'action des ondulations calorifiques, peut exister au milieu d'elles, elles le traversent sans l'altérer. Il ne vibre pas comme elles, exactement comme un corps élastique sonore qui ne vibre pas si les ondulations aériennes qui viennent le choquer ne sont pas synchrones avec celles qui lui sont possibles. Mais si SO^2 est amené sous l'action de rayons chimiques convenables, immédiatement et avec une facilité aussi merveilleuse que puissante, l'édifice atomique SO^2 et démoli ; du soufre se précipite et peut être recueilli (il pourrait sans nul doute se combiner à d'autres corps si SO^2 n'était pas seul), et il se forme une molécule nouvelle SO^3, qui peut être recueillie et même dosée, molécule plus pesante, qui ne vibre plus d'une manière synchrone avec les rayons chimiques qui l'ont produit. Les mouvements des atomes sont devenus plus lents, car SO^3 reporté dans les rayons calorifiques se met à osciller sous leur

action et recueille la force vive qui en s'exagérant détruira la molécule SO^3 récemment formée.

Dans ces évolutions atomiques, les molécules puissamment éclairées qui se démolissent et se reconstruisent sous l'œil de l'expérimentateur, placé avec avantage dans l'obscurité, donnent lieu à des phénomènes extrêmement remarquables, de polarisation, de coloration, de mouvement et même de *tranquillité* extrême : ce dernier cas se présentant lorsqu'un corps formé sous l'action des rayons chimiques est transporté dans les ondulations calorifiques, qu'il absorbe et emmagasine avec une extrême énergie.

L'exposé détaillé des expériences serait trop long ; il est réservé pour un Mémoire spécial. J'ajouterai que des écrans de différentes natures peuvent arrêter au passage telle ou telle espèce de rayon. Je citerai pour les rayons chimiques un corps qui n'est pas connu, qui les arrête admirablement et qui sera pour la photographie un remplaçant avantageux du verre jaune. C'est le sulfate acide de quinine, placé entre deux lames de verre et d'une épaisseur de 4 à 5 millimètres.

On conçoit dès lors parfaitement la manière variée avec laquelle une substance explosive détone, suivant la précision et la convenance avec lesquelles on lui présente les vibrations synchrones qu'elle réclame. Elle le fait comme tout corps auquel on présente les vibrations convenables. Le platine offre sous ce rapport des faits saisissants : légèrement chauffé, il n'émet que des rayons calorifiques; chauffé davantage, il émettra des rayons de plus en plus réfrangibles, rouge sombre, rouge devenant plus vifs par l'addition des rayons oranges, jaunes; il émet déjà des rayons chimiques; un moment arrivera où, plongé dans un mélange d'hydrogène et d'oxygène, il opérerait leur combinaison, pour former l'eau, qui est un corps que les premiers rayons du spectre édifient et ne détruisent plus. En chauffant encore le platine, il devient blanc par l'adjonction de tous les rayons du spectre, puis blanc éblouissant; il fond alors, et il émet en ce moment assez de rayons chimiques extrêmes pour démolir l'édifice atomique de l'eau qu'il avait formé plus tôt.

La nombreuse série des faits sur lesquels s'appuient les induc-

tions précédentes les rapprochent des vues théoriques de M. Abel et de celles de M. Favre relatives à la décomposition des corps par les vibrations synchrones développées dans la pile et transmises par les arcs interpolaires aux corps électrolysés.

De l'influence de la lumière artificielle sur la réduction de l'acide carbonique par les plantes;

Par M. Ed. Prillieux.

L'action de la lumière artificielle sur le verdissement des plantes a été mise hors de doute par les expériences de de Candolle d'abord, qui employa la lumière de plusieurs lampes, puis de M. Hervé-Mangon, qui se servit de la lumière électrique; mais jusqu'ici on n'a jamais pu constater l'influence d'une lumière autre que celle du soleil sur le dégagement de gaz par les plantes. De Candolle ne put en obtenir la moindre trace en exposant des feuilles de diverses plantes à la lumière de six lampes qui suffisait pour verdir des plantes étiolées. L'expérience faite par Biot sur des feuilles d'*Agave americana*, éclairées par le réverbère de l'appareil à signaux qui servait à ses opérations géodésiques, n'a pas eu plus de succès; à la lumière artificielle les feuilles ne produisaient pas de gaz, le dégagement d'oxygène ne commençait que lorsqu'on les soumettait à la lumière du jour.

Ainsi, d'après ces observations, les seules qui aient été faites à ma connaissance sur ce sujet, il semblerait que la lumière artificielle n'a pas le pouvoir de faire réduire l'acide carbonique et dégager l'oxygène par les parties vertes des plantes.

Grâce à la bienveillante libéralité de M. Jamin, qui a mis à ma disposition, dans son laboratoire, la lumière d'une puissante machine magnéto-électrique, la lumière de Drummond et la lumière du gaz d'éclairage ordinaire, j'ai pu reprendre l'étude de l'influence de la lumière artificielle sur la réduction de l'acide carbonique, en y em-

ployant la délicate méthode dont j'avais fait usage dans les recherches sur l'action de la lumière colorée dont les résultats ont été présentés à l'Académie dans la séance du 26 juillet.

Des rameaux de plantes aquatiques plongés dans l'eau chargée d'acide carbonique dégagent par la partie coupée un grand nombre de bulles de gaz quand on les expose au soleil. Tout l'oxygène formé dans le rameau s'écoulant par un seul point et en une seule série de petites bulles, on comprend aisément que l'on pourra reconnaître ainsi la production d'une quantité même extrêmement faible de gaz. Seulement pour employer cette méthode avec succès il convient de tenir compte de deux faits importants : le premier est que le dégagement de gaz ne commence qu'après que la plante a été exposée à la lumière durant un certain temps, la seconde qu'il continue encore souvent d'une manière appréciable après que la plante a été soustraite à l'action de la lumière.

Dans les conditions où je faisais mes expériences, un rameau d'*Elodea canadensis* qui avait été tenu durant tout un jour dans une complète obscurité, ne commença à dégager de bulles de gaz qu'après être resté un quart d'heure exposé à la lumière directe du soleil, et ce n'est guère qu'au bout d'une demi-heure que le courant de bulles atteignit toute son intensité. Le rameau émettait alors de 120 à 130 bulles. Quand je le remis à l'obscurité complète, le dégagement de gaz ne cessa pas subitement d'une façon absolue. Après un séjour dans l'obscurité de trois minutes, il donnait encore 4 bulles par minute; au bout de huit minutes, il n'en donnait plus que 3, et au bout de neuf minutes, 2 par minute. Enfin après quatorze minutes, le dégagement de gaz avait cessé; du moins j'observai la plante pendant plus de deux minutes sans voir apparaître de bulle. Ainsi, en un quart d'heure, l'effet de l'insolation antérieure est éteint ou à peu près; mais le dégagement de gaz reparaît dès le moment où l'on expose de nouveau la plante à la lumière directe du soleil. Dans l'expérience que je rapporte, la plante, qui à l'obscurité ne dégageait plus de bulles de gaz, me donna successivement, après une minute d'insolation, les nombres suivants de bulles par minute : 72, 94, 111, 117, 126.

Au bout de cinq minutes, le courant de gaz a de nouveau atteint à peu près toute son intensité.

La conséquence de cette étude préliminaire sur le dégagement de gaz par les plantes quand elles passent de la lumière à l'obscurité et réciproquement de l'obscurité à la lumière, c'est que, pour tenter d'obtenir rapidement des plantes à la lumière artificielle un dégagement de gaz, il convient qu'elles aient été préalablement mises au soleil. Puisque, au sortir d'un séjour prolongé à l'obscurité, ce n'est qu'au bout d'un temps assez long que les plantes accusent, par un dégagement de gaz, l'action d'une lumière même aussi vive que celle du soleil, sans doute il faudrait attendre beaucoup plus longtemps avant que, sous l'influence d'une lumière relativement faible, l'émission du gaz commençât à se produire. Mais d'autre part, lorsqu'on emploie ainsi la lumière directe du soleil pour donner la première impulsion au travail de réduction de l'acide carbonique, il est indispensable de se mettre en garde contre la part d'action qui peut, dans la continuation du phénomène, être attribuée à l'insolation antérieure. Un exemple montrera la marche que j'ai suivie dans mes expériences.

Je mets un rameau d'*Elodea canadensis* au soleil dans de l'eau chargée d'acide carbonique et l'y laisse plus d'un quart d'heure, puis je compte le nombre de bulles qui se dégagent à l'extrémité coupée; il est successivement de 8, 9, 9, 9 par minute.

Je mets alors le flacon qui contient le rameau de plante à l'obscurité complète durant environ dix minutes pour éteindre, du moins en partie, l'effet de l'insolation antérieure; puis j'expose la plante à la vive lumière de la machine magnéto électrique en plaçant le flacon à environ un décimètre de la source lumineuse. Je vois se dégager des bulles et j'en compte successivement 7, 8, 8, 8, 7 par minute. J'éteins alors la lumière électrique et j'observe, à l'aide d'une bougie, quel est le dégagement de bulles à l'obscurité. Je compte successivement 1, 1, 1 1 bulle par minute; il faut donc diminuer de 1 au moins les chiffres précédents pour avoir le nombre de bulles dont le dégagement doit être attribué à l'action de la lumière électrique. Après quelque temps passé dans l'obscurité complète

je rétablis de nouveau la lumière électrique et je vois se produire encore des bulles de gaz. J'en compte successivement 4, 5, 5, 5, 6, 6, 6 par minute. J'éteins de nouveau la lumière électrique et j'observe le dégagement de gaz à l'obscurité à l'aide d'une bougie; il n'est plus que de 3 bulles en quatre minutes et demie. Pour terminer l'expérience, j'expose de nouveau la plante à la lumière directe du soleil et je compte les nombres suivants de bulles par minute : 7, 7, 8, 9, 9, 10, 10.

Cette expérience me semble prouver nettement que la lumière électrique a sur le dégagement de gaz par les plantes une action énergique. Des observations semblables plusieurs fois répétées m'ont donné des résultats analogues. L'éclat de la lumière fournie par la machine était trop variable pour produire des effets qui fussent bien comparables. Néanmoins ils étaient très-généralement moindres par rapport à ceux du soleil que dans l'expérience que je viens de rapporter et pendant laquelle le ciel n'était pas bien pur ni la lumière du soleil bien vive. Je donnerai ici le nombre moyen de bulles dégagées par minute dans quelques-unes de mes expériences :

	I.	II.	III.	IV.
A la lumière solaire. . . .	22,6	28,75	20,6	21,0
— électrique. . .	11,8	6,6	11,8	8,9

J'ai répété des expériences semblables à l'aide de la lumière de Drummond et j'ai obtenu de même des dégagements de bulles de gaz. Un rameau d'*Elodea canadensis* qui, après avoir été exposé à la lumière du soleil, ne donnait plus à l'obscurité une seule bulle de gaz, en trois minutes dégagea sous l'action de la lumière de Drummond 6 bulles en quatre minutes, c'est-à-dire à quarante secondes d'intervalle. Dans une autre expérience une plante qui, à la lumière solaire, dégageait 16,5 bulles par minute en moyenne, produisait à la lumière de Drummond 5 bulles en quatre minutes, soit 1 bulle en quarante-huit secondes. Ces observations montrent nettement que la lumière de Drummond a, comme la lumière électrique, la propriété d'exciter la réduction de l'acide carbonique par les feuilles. Un résultat aussi tranché obtenu avec la lumière de Drummond m'engagea à tenter si la lumière d'un bec de gaz

d'éclairage ordinaire ne produirait pas encore quelque dégagement de bulles.

Un rameau d'*Elodea canadensis* qui, exposé à un soleil pâle, donnait en moyenne environ 4 bulles par minute dans l'eau à une température de 24°,5 C., fut placé dans l'obscurité, où le dégagement cessa; puis il fut exposé à la lumière d'un bec de gaz. Je vis aussitôt des bulles se produire à l'extrémité coupée du rameau; elles se suivaient lentement, mais avec une grande régularité. Je notais le temps qui s'écoulait entre l'instant où chacune d'elles s'échappait. Je comptai ainsi successivement entre le dégagement des bulles: 2m 15s, 2m 15s, 2m 13s. La température était de 24 degrés. J'éteignis alors le gaz en ne conservant que la faible lumière nécessaire pour distinguer s'il se *produisait* encore des bulles. Je comptai cinq minutes entières sans voir apparaître le moindre commencement de bulle. La température était demeurée constante à 24 degrés. Tout dégagement ayant cessé dans l'obscurité depuis plus de cinq minutes, je rallumai le gaz et aussitôt les bulles apparurent de nouveau, je les vis se dégager successivement à intervalles de 2m 20s, 2m 20s, 2m 19s, 2m 17s : la température variant de 24 à 25 degrés.

Il résulte de tout cela que la lumière du gaz d'éclairage produit sur les plantes, bien qu'à un moindre degré, le même effet que la lumière de Drummond et que la lumière électrique. Ces diverses sortes de lumière artificielle agissent sur la chlorophylle comme agit la lumière du soleil, quoique avec une moins grande énergie, et lui donnent de même le pouvoir de décomposer l'acide carbonique et de produire de l'oxygène.

M. Dumas, après avoir rappelé en quelques mots les expériences de M. Hervé-Mangon sur la formation de la matière verte des plantes sous l'influence de la lumière électrique, fait connaître le résultat obtenu par le même observateur, absent de Paris en ce moment, dans des expériences qu'il poursuit depuis plusieurs mois. Elles ont pour but de reconnaître l'effet produit sur les plantes par une atmosphère artificielle riche en acide carbonique.

On sait que M. Brongniart a supposé que l'atmosphère était beaucoup plus chargée d'acide carbonique à l'époque de la vé-

gétation houillère, qu'elle ne l'est aujourd'hui. M. Hervé-Mangon voulant se rendre compte de l'effet que produirait un milieu pareil sur la végétation, a placé un pied de *Thuya nana* dans une atmosphère formée à parties égales d'air et d'acide carbonique. La plante a vécu, prospéré et ses rameaux se sont bien plus allongés même que ceux des sujets de comparaison qui ont vécu à l'air libre.

Ainsi, une plante, et celle-là en particulier, résiste, vit et prospère dans un air qui contient 50 p. 100 d'acide carbonique. L'atmosphère artificielle était saturée d'humidité; il y aura donc à en faire la part quant à l'énergie exceptionnelle de la végétation. Mais, à l'égard de l'innocuité de l'acide carbonique à cette dose élevée, c'est un fait acquis.

Note sur la toluylène-diamine;

Par M. G. Koch.

M. A. W. Hofmann a signalé, parmi les produits secondaires de la fabrication de l'aniline commerciale, la présence d'une certaine quantité de toluylène-diamine, $C^{14}H^{10}Az^2$. Ayant eu à ma disposition une proportion assez notable de ce produit, provenant de la fabrique de M. Coupier, à Poissy, j'ai entrepris l'étude des dérivés de cette base. La présente note résume les premiers résultats auxquels je suis parvenu.

La toluylène-diamine employée dans ces expériences a été purifiée par des cristallisations répétées dans l'eau. Elle se présente sous forme de belles et grandes aiguilles prismatiques striées.

Son analyse a donné les résultats suivants :

Matière : 0,302 acide carbonique : 0,7675; eau : 0,229.

		Calcul.	Expérience.
C^{14}	84	68,85	69,31
H^{10}.	10	8,20	8,43
Az^2.	28	22,95	»
	122		

1° *Dérivés acétiques.* — La toluylène-diamine est énergiquement attaquée par l'anhydride acétique employé dans la proportion de 2 équivalents pour 1 équivalent de produit. Elle se dissout avec élévation de température, et le liquide se prend en masse par le refroidissement.

La substance nouvelle est facilement purifiée par des cristallisations dans l'eau, qui la dissout à l'ébullition et l'abandonne par refroidissement sous forme de houppes arrondies formées de fines aiguilles blanches et nacrées.

Soumis à l'analyse, l'acétotoluylène-diamine a donné les nombres suivants :

I. Matière : 0,291; acide carbonique : 0,681; eau : 0,176.
II. Matière : 0,470; soude normale à 1 équivalent par litre, saturée à la saponification : $4^{cc},5$.

Ces nombres, traduits en centièmes, conduisent à la formule

$$C^{14}H^{8}(C^{4}H^{3}O^{2})Az^{2}.$$

Quel que soit l'excès d'anhydride employé et en portant la température à 200 degrés, on n'obtient pas de dérivé acétique plus élevé, ce qui tend à prouver que les 4 atomes d'hydrogène disponibles dans la formule

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^{6} \\ H^{2} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} Az^{2}$$

n'ont pas la même valeur.

En chauffant à 150 degrés la diacétotoluylène-diamine, avec une quantité de soude normale exactement suffisante pour saturer 1 atome d'acétyle, on obtient un dérivé plus soluble que le premier, distinct par ses caractères de la diacétotoluylène-diamine, et qui paraît être la mono-acétotoluylène-diamine; en effet, elle a donné des nombres (C. H.) assez voisins de ceux exigés par la théorie.

L'acétotoluylène-diamine, en solution aqueuse chaude, est facilement attaquée par le brome; il se précipite immédiate-

ment de fines aiguilles cristallines, très-peu solubles, même à chaud, et que l'on peut facilement purifier par cristallisation dans l'eau ou l'alcool. Le produit bromé ainsi obtenu est blanc, cristallisé en fines aiguilles non groupées en houppes. Il a donné à l'analyse :

Matière : 0,395 ; Bromure d'argent : 0,265,

nombres qui, traduit en centièmes, donnent

Br pour 100. . . . . 28,54.

La théorie pour la formule

$C^{14}H^7Br(C^4HO^2)Az^2$ exige. 28,09

Il était intéressant de chercher à décomposer ce produit par la potasse pour enlever l'acétyle et former ainsi la toluylène-diamine bromée, difficile à préparer directement avec le brome et la toluylène-diamine.

L'acétotoluylène-diamine monobromée, chauffée à 120 degrés avec un excès d'une lessive de potasse pendant quelques heures, se convertit en un produit fusible au-dessous de 100 degrés, cristallisant par le refroidissement, assez soluble dans l'eau chaude, et se séparant de sa solution en paillettes cristallines nacrées, semblables à de la naphtaline. Ce corps a fourni à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière : 0,252;	Bromure d'argent :	0,1925
II.	» 0,321;	» »	0,239

nombres qui conduisent à la formule

$C^{14}H^8Br(C^4H^3O^2)Az^2$, monoacétotoluylène monobromée.

En insistant davantage sur l'action de la potasse, on obtient un produit très-voisin du premier par les caractères et difficile à en séparer ; ce corps a donné à l'analyse :

I.	Matière : 0,344,	Acide carbonique : 0,520,	Eau : 0,142,
II.	» 0,368,	Bromure d'argent : 0,315;	
III.	» 0,2455,	» » 0,219,	

nombres qui, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.
Carbone.	41,23	»	»
Hydrogène.	4,59	»	»
Brome.	»	36,4	37,9

et se rapprochant beaucoup de ceux de la formule

$C^{14}H^9BrAz^2$, toluylène-diamine monobromée.

On sait, par les belles recherches de M. Rosensthiehl, que la toluidine liquide de M. Coupier est un mélange de toluidine cristallisable et de pseudotoluidine liquide; il était intéressant de vérifier si les dérivés acétiques de ces deux corps régénèrent les bases primitives sous l'influence de la potasse, ou donnent une seule et même base.

La toluidine liquide commerciale étant transformée en acétoluide et celui-ci étant chauffé à 130 degrés avec un excès de potasse, donne une base qui cristallise presque en entier. Ce résultat m'avait fait penser, d'abord, que l'acétopseudotoluide saponifiée se convertirait en toluidine ordinaire cristallisée. Ayant eu à ma disposition quelques grammes de pseudotoluidine pure préparée par M. Rosensthiehl lui-même, j'ai pu la convertir en dérivé acétique, et soumettre celui-ci à l'action d'une lessive de potasse à 130 degrés. Dans ces conditions je n'ai obtenu qu'une base liquide identique avec la pseudotoluidine. L'isomérie des deux corps se maintient donc lorsqu'on les régénère de leurs dérivés acétiques.

Recherches sur l'inuline et ses dérivés acétiques;

Par MM. Ferrouillat et Savigny.

M. Schützenberger ayant observé dans l'étude des dérivés acétiques de l'inuline quelques faits anormaux, nous a prié de reprendre cette question. Il ressort de nos expériences, comme on le verra dans la suite, que les inulines de différentes provenances et notamment les inulines de dahlia (*Georgina pur-*

purea) et d'aunée (*Inula Helenium*), ne se comportent pas de la même manière, quand on les soumet dans les mêmes conditions à l'action de l'anhydride acétique.

Les produits employés ont été préparés en faisant bouillir la pulpe de dahlia ou la racine d'aunée pendant une heure. Le liquide filtré a été précipité par l'acétate neutre de plomb, qui sépare une matière gommeuse. Filtré de nouveau et débarrassé du petit excès de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré, il a été concentré à consistance convenable et abandonné à lui-même. Le dépôt d'inuline placé sur un filtre, lavé à l'eau, puis à l'alcool, a été séché à une douce température. Il se présentait alors sous forme d'une masse blanche, légère, offrant tous les caractères de pureté désirables.

L'inuline de dahlia a accusé un pouvoir rotatoire de $\alpha = -26°$ comme l'avait indiqué M. Bouchardat : l'inuline d'aunée, au contraire, nous a donné un pouvoir rotatoire égal à $\alpha = -32°,8$. (Moyenne de trois déterminations concordantes.)

Première expérience. — Nous avons chauffé à l'ébullition pendant un quart d'heure un mélange de 1 partie d'inuline (dahlia et aunée), 1 partie d'anhydride acétique et 2 parties d'acide acétique cristallisable. Le produit se dissout en passant par l'état gommeux ; le liquide obtenu ne précipite pas par l'eau ; mais en y versant de l'éther il donne lieu à un dépôt pâteux, semi-fluide, jaune clair et amorphe, qui, lavé à l'éther jusqu'a l'élimination complète de l'acide acétique libre et séché à 100 degrés, se présente sous forme d'une masse solide, amorphe, jaune clair, très-soluble dans l'eau, d'une saveur amère, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Ce dérivé acétique. qui est le premier terme que nous ayons pu obtenir, a fourni, à la saponification, 29 à 30 p. 100 d'acétyle pour les deux inulines. Ces nombres correspondent à 1 1/2 atome d'acétyle pour la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$ et conduisent à doubler la formule de l'inuline, qui devient $C^{24}H^{20}O^{20}$, celle du dérivé acétique étant alors $C^{24}H^{17}$ (acétylé)$^{3}O^{20}$.

Le dérivé de l'inuline de dahlia a un pouvoir rotatoire égal à $\alpha = -20°$: la diminution de 6 degrés s'explique par l'introduction de 30 p. 100 d'acétyle dans la molécule.

Le dérivé isomère de l'inuline d'aunée possède au contraire un pouvoir rotatoire égal à $\alpha = -32°$.

Deuxième expérience. — Nous avons chauffé dans un ballon ouvert 1 partie d'inuline (dahlia et aunée) et 2 parties d'anhydride acétique pendant un quart d'heure à l'ébullition. La dissolution obtenue ne précipite ni par l'eau ni par l'éther; additionnée d'un peu d'eau et évaporée au bain marie jusqu'à élimination complète de l'acide acétique, elle laisse un résidu foncé en couleur, insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'alcool et l'eau chargée d'acide acétique. La solution alcoolique, décolorée par le noir animal, et évaporée à sec, donne le dérivé acétique pur sous forme amorphe, jaunâtre, qui séché à 110 degrés a donné :

Pour l'inuline d'aunée : 40 p. 100 d'acétyle (moyenne de quatre déterminations concordantes faites avec des produits différents), et carbone $= 47{,}55$, hydrogène $= 5{,}91$: ces nombres conduisent au dérivé pentacétique $C^{24}H^{15}$ (acétyle)$^{5}O^{20}$; la théorie exige : carbone $= 47{,}56$; hydrogène 5,61 ; acétyle 40,2; le pouvoir rotatoire de cette substance a été trouvé égal à $\alpha = -25°$ (moyenne de deux déterminations ayant donné — 24 et — 26 degrés);

Pour l'inuline de dahlia : 34 p. 100 d'acétyle (moyenne de cinq déterminations concordantes), nombre qui correspond à un dérivé tétracétique pour la formule $C^{24}H^{16}$ (acétyle)$^{4}O^{20}$; théorie 34,9. Le pouvoir rotatoire a été trouvé $\alpha = -14°$, ce qui correspond à l'introduction dans la formule de 35 p. 100 d'acétyle.

Troisième expérience. — Une partie d'inuline (dahlia et aunée) a été chauffée avec 3 parties d'anhydride acétique à l'ébullition pendant une demi-heure. La dissolution, traitée comme dans la deuxième expérience, a donné des produits insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, déviant faiblement à droite pour l'inuline d'aunée et doués d'un pouvoir rotatoire dextrogyre beaucoup plus marqué pour l'inuline de dahlia.

Le dérivé de l'aunée a fourni à la saponification 48 p. 100 d'acétyle, ce qui correspond à un dérivé heptacétique $C^{24}H^{13}$ (acétyle)$^{7}O^{20}$ théorie : 58,7.

Le dérivé correspondant de l'inuline de dahlia n'a fourni que 44,8 d'acétyle, ce qui conduit à un dérivé triacétique pour la formule simple $C^{12}H^{10}O^{10}$ et hexacétique pour la formule double $C^{24}H^{20}O^{20}$.

Nous avons également obtenu avec l'inuline d'aunée, en opérant à peu près dans les mêmes conditions, un produit immédiatement précipitable par l'eau et qui, à la saponification, a donné une quantité d'acétyle très-rapprochée de celle du dérivé octacétique. Ces résultats conduiraient à faire attribuer à l'inuline d'aunée la formule $C^{24}H^{22}O^{22}$, qui serait celle du sucre de canne, l'inuline de dahlia étant $C^{24}H^{20}O^{20}$.

Quatrième expérience. — L'inuline de dahlia chauffée en vase clos à 160 degrés avec 2 à 3 parties d'anhydride acétique subit à cette température une déshydratation partielle. En effet elle a fourni dans ces circonstances deux dérivés acétiques : l'un soluble dans l'eau, doué d'un pouvoir rotatoire dextrogyre $\alpha = +55°$; l'autre insoluble dans l'eau, doué d'un pouvoir rotatoire $\alpha = +35°,5$. Ces deux corps n'accusent, à la saponification, que 35 p. 100 d'acétyle; ils sont par conséquent tétracétiques Le produit insoluble, saponifié avec la soude, donne une masse résineuse déjà signalée par M. Schützenberger, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, dextrogyre, qui a fourni à l'analyse : carbone = 49,29; hydrogène = 5,59, nombres correspondants à la formule $C^{24}H^{16}O^{16}$; théorie : carbone = 50; hydrogène = 5,55. C'est celle de l'inuline moins 2 molécules d'eau. L'inuline d'aunée ne fournit dans les mêmes circonstances qu'une masse ulmique noire et un sirop dextrogyre peu abondant que nous n'avons pas étudiés.

Les différences observées avec ces deux inulines sont, comme on le voit, caractéristiques, puisqu'elles reposent sur la composition même des dérivés acétiques que l'on peut obtenir avec l'un et l'autre corps.

Dans un prochain mémoire nous chercherons à rendre compte des causes de ces différences.

Sur une nouvelle méthode de préparation de l'acide azotique anhydre;

Par MM. Odet et Vignon.

M. Henri Sainte-Claire Deville a obtenu en 1847 l'acide azotique anhydre en faisant passer un courant de chlore sec sur l'azotate d'argent.

Dans le mémoire que ce savant a publié dans les *Annales de chimie et de physique* (3ᵉ série, t. XXVIII, p. 241), il décrit les propriétés de ce corps cristallisé et les analyses qui établissent sa nature.

Gerhardt, dans son beau travail sur les anhydrides monobasiques, a montré, de son côté, que les acides organiques monobasiques s'obtenaient en faisant réagir sur leurs sels desséchés les chlorures correspondant aux radicaux oxygénés de ces acides.

Nous avons pensé que la méthode féconde de Gerhardt pouvait être appliquée à la préparation de l'acide azotique anhydre.

D'après ces idées, nous avons entrepris une série d'expériences dont nous donnons aujourd'hui les résultats pour prendre date.

La préparation de l'acide azotique anhydre est une des opérations les plus délicates de la chimie. Mais si l'on prend toutes les précautions que recommande M. Henri Sainte-Claire Deville dans son mémoire, tant pour le choix de l'azotate d'argent, qui doit être cristallisé et sans excès d'acide, que pour le montage (sans bouchons) et la dessiccation de l'appareil, à 180 degrés dans un courant d'acide carbonique, les difficultés se trouvent singulièrement aplanies.

C'est ainsi qu'en moins d'une heure nous avons obtenu par notre procédé une quantité suffisante de cristaux d'acide azotique anhydre, pour avoir pu vérifier les propriétés de ce corps.

Le chlorure d'azotyle se prépare en faisant réagir l'oxychlo-

rure de phosphore sur l'azotate de plomb ou mieux l'azotate d'argent. C'est un corps liquide légèrement coloré en jaune, bouillant à $+5°$, et ne se solidifiant pas à une température de $-31°$; au contact de l'eau, ce corps se décompose en acide azotique et en acide chlorhydrique.

Nous avons dirigé les vapeurs de ce chlorure d'azotyle sur l'azotate d'argent bien sec, porté à une température de 60 à 70 degrés. Les produits de la réaction se rendaient dans un tube soudé au premier, placé dans un mélange de glace et de sel marin. Nous avons obtenu des cristaux incolores, prismatiques et en aiguilles, présentant les propriétés indiquées par M. Henri Sainte-Claire Deville (*volatilité dans un courant d'acide carbonique, décomposition en oxygène et acide hypoazotique au contact de l'air et de la chaleur*).

L'appareil simplifié qui permet de reproduire cette expérience dans les cours, sans préparation préalable de chlorure d'azotyle, se compose de deux tubes en U soudés ensemble. Ces deux tubes sont chauffés à 60 degrés, et contiennent chacun 140 à 150 grammes d'azotate d'argent. Dans le premier de ces tubes, on fait arriver goutte à goutte l'oxychlorure de phosphore contenu dans un petit vase de Mariotte : il se forme du chlorure d'azotyle; ce corps réagit sur l'azotate d'argent du second tube; à ce second tube est soudé le tube condenseur muni d'un petit réservoir qui retient les produits liquides. Le tube condenseur est placé dans un mélange réfrigérant à $-25°$.

Il n'y a pas dégagement d'oxygène, mais formation de phosphate d'argent et de chlorure d'argent.

Les équations de ces deux réactions seraient

$$1° \quad 3\left\{\begin{matrix} AzO^4 \\ Ag \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} PhO^2 \\ Cl^3 \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} PhO^2 \\ 3Ag \end{matrix}\right\} O^6 + 3\left\{\begin{matrix} AzO^4 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

$$2° \quad \left.\begin{matrix} AzO^4 \\ Ag \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} AzO^4 \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} AzO^4 \\ AzO^4 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} Ag \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

On pourrait peut-être expliquer la préparation donnée par M. Henri Sainte-Claire Deville pour obtenir l'acide azotique anhydre, en admettant deux phases dans la réaction.

Dans la première, il y aurait production de chlorure d'azotyle avec dégagement d'oxygène, puis réaction du chlorure d'azotyle sur l'excès d'azotate d'argent.

La grande quantité d'azotate d'argent qu'emploie M. Henri Sainte-Claire Deville et la lenteur avec laquelle il fait passer le chlore ne rendraient-elles pas cette hypothèse probable?

Nous nous proposons de suivre ces expériences, soit pour vérifier cette manière d'expliquer la méthode de préparation donnée par M. Henri Sainte-Claire Deville, soit pour examiner si d'autres azotates peuvent être substitués à l'azotate d'argent.

Ce travail a été fait au laboratoire de la Faculté des sciences de Lyon, sous la direction de notre professeur M. Loir.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

De l'iode dans les mélanges d'huiles grasses et d'huiles volatiles;

Par M. Demeyer.

On sait depuis longtemps que l'iode colore d'abord en brun les mélanges aqueux qui renferment en dissolution des huiles volatiles, et que cette coloration disparaît au bout de quelque temps, et souvent même immédiatement.

Lorsqu'on dissout 1 décigramme d'iode dans une dissolution de 5 à 10 grammes d'oléosaccharum de menthe dans 100 à 200 grammes d'eau distillée, au bout de quinze minutes, la couleur brunâtre disparaît et le mélange apparaît entièrement incolore. L'iode entre pour moitié dans la composition élémentaire de l'huile volatile en déplaçant une quantité équivalente d'hydrogène, qui forme, avec le restant de l'iode, de l'acide iodhydrique.

Cette décoloration d'un liquide brun, chez le malade, a souvent occasionné des difficultés entre médecins et pharmaciens. Il est bon, dans cette circonstance, que le pharmacien prévienne les personnes qui entourent le malade.

Il existe aussi des substances qui augmentent l'action de l'iode sur les huiles grasses et les huiles volatiles, et qui forment même des mélanges incolores auxquels on ne s'attendait pas, en raison de la grande quantité d'iode employée. Parmi

ces corps, il faut citer surtout le deutochlorure de mercure. Lorsqu'on fait dissoudre dans l'alcool parties égales d'iode et de sublimé corrosif, la liqueur a la couleur de la teinture d'iode, et lorsqu'on la mêle avec des huiles volatiles, avec le pétrole, la benzine, ou avec des huiles grasses liquides ou des graisses solides, il se forme des mélanges épais, qui, dans quelques cas, sont bruns dans le commencement, mais deviennent, au bout de quelques minutes, tout à fait incolores.

Sur les résines.

Par M. Sacc.

Les résines offrent entre elles tant de points de ressemblance, que M. Sacc a cru utile de les examiner au point de vue chimique, afin de savoir si cette analogie est apparente ou réelle. Il résulte de son travail qu'il y a entre ces corps des différences chimiques très-marquées qui doivent engager les chimistes à faire une étude approfondie de ces substances.

Les recherches de M. Sacc ont porté surtout sur les résines suivantes : copal, succin, colophane, laque, élémi, sandaraque, mastic. Elles ont consisté à observer pour chacune d'elles leur friabilité, l'action de l'eau bouillante, celle de l'alcool à 86°, de l'éther, de l'acide acétique ordinaire, de la soude caustique à 10° et bouillante, du sulfure de carbone, de l'essence de térébenthine, de l'huile de lin cuite, de la benzine, de l'huile de naphte, de l'acide sulfurique à 66°, de l'acide nitrique à 36° et de l'ammoniaque caustique.

Toutes les résines ont été employées à l'état de poudre fine, et les dissolvants, dont le volume était triple de celui de la poudre, ont réagi sur elles pendant vingt-quatre heures à une température qui a varié de 15 à 22° C.

La fusion et l'ébullition ont toujours eu lieu dans des tubes de verre de Bohême, sur la flamme d'une lampe à alcool.

Copal. — Cette résine d'un jaune clair, en gros morceaux transparents qui portent à la surface l'empreinte du sable dans lequel ils ont coulé, est très-fusible. La poudre en est sèche et

fond aisément en un liquide ambré, quand on la chauffe; il s'en dégage en même temps des vapeurs à odeur musquée, qui se condensent, dans les parties froides du tube, en liquide jaune et lourd. Dans l'eau bouillante, la poudre surnage sans s'agglomérer. L'alcool l'agglomère, sans la dissoudre. L'éther la gonfle beaucoup, sans la dissoudre. L'acide acétique est sans action, de même que la soude caustique qui ne fait que la jaunir. Elle se gonfle sans se dissoudre dans le sulfure de carbone et dans l'essence de térébenthine. L'huile de lin cuite et bouillante ne la dissout pas. Elle est insoluble dans la benzine et dans l'huile de naphte. Elle se dissout dans l'acide sulfurique qui la colore en jaune; l'eau la précipite. L'acide nitrique est sans action. L'ammoniaque s'y combine avec dégagement de chaleur, la gonfle et finit par la dissoudre; la résine copal en poudre retient cette base avec tant d'énergie, que lorsqu'on chauffe la combinaison, elle devient gélatineuse sans perdre son ammoniaque, même à 100°. Elle redevient friable en se refroidissant. Le copal, dissous dans l'acide sulfurique, et précipité par l'eau ou dans l'ammoniaque, et précipité par un acide, est aussi insoluble dans l'essence de térébenthine qu'avant, en sorte qu'on peut croire qu'il n'a pas été altéré.

Succin. — Le succin est la plus altérable des résines; c'est la moins friable, bien qu'elle le soit encore à un haut degré. Quand on le chauffe, il noircit, fond en se boursouflant et en dégageant une huile lourde et brune, dont l'odeur rappelle celle du camphre et de l'essence de térébenthine. L'eau bouillante est sans action sur lui, de même aussi que l'alcool, l'éther, l'acide acétique, la soude caustique, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine, l'huile de lin bouillante, la benzine et l'huile de naphte. L'acide sulfurique le noircit et le dissout en partie. L'acide nitrique et l'ammoniaque n'ont pas d'action.

Colophane. — Elle fond aisément, quand on la chauffe, en un liquide jaune clair. L'eau bouillante l'agglomère en une pâte à moitié fondue; c'est la plus fusible de toutes les résines. Elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther. L'acide acétique la gonfle sans la dissoudre. Elle se dissout lentement dans la soude caustique bouillante, instantanément dans la benzine; elle est peu soluble dans l'huile de naphte. L'acide sulfurique la dissout

en la colorant en orange vif et foncé. L'acide nitrique est sans action. L'ammoniaque la dissout aisément.

Laque. — La laque en écailles blondes retient encore des traces de matière colorante rouge et s'écrase difficilement sous le pilon, parce que les écailles glissent les unes sur les autres; elles sont très-friables quand on les prend isolément. Chauffée, elle fond assez facilement en se boursouflant un peu, et en répandant une odeur douce qui rappelle celle de la vanille. Dans l'eau bouillante, elle s'agglomère. Soluble dans l'alcool, elle ne se dissout pas plus dans l'éther que dans l'acide acétique. Elle se dissout très-facilement dans la soude caustique qu'elle teint en violet. Insoluble dans le sulfure de carbone et dans l'essence de térébenthine, elle est peu soluble dans l'huile de lin bouillante; insoluble dans la benzine et l'huile de naphte. L'acide sulfurique la dissout en la teignant en brun foncé. L'acide nitrique la colore en brun clair, sans la dissoudre. L'ammoniaque la gonfle d'abord et la dissout ensuite.

Mastic. — Le mastic est friable, fond en se boursouflant, et s'agglomère dans l'eau bouillante. Il est soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther; insoluble dans l'acide acétique et la soude caustique. Peu soluble dans le sulfure de carbone, il est très-soluble dans l'essence de térébenthine, soluble dans l'huile de lin bouillante, très-soluble dans la benzine et dans l'huile de naphte. L'acide sulfurique le dissout en le colorant en brun rouge foncé. L'acide nitrique le teint en brun clair, sans le dissoudre. L'ammoniaque le gonfle d'abord, puis le dissout.

Réactif de l'alcool;

Par M. Lieben.

M. Lieben conseille, pour constater la présence de l'alcool dans un liquide, d'introduire une petite quantité de celui-ci dans un tube à réaction avec quelques centigrammes d'iode et quelques gouttes de soude caustique. On chauffe légèrement, mais sans porter à l'ébullition; pour peu qu'il y ait d'alcool,

il se forme un précipité cristallin, jaunâtre, d'iodoforme très-caractéristique.

En appliquant cette méthode à l'examen de l'éther, M. Lieben a reconnu qu'il est très difficile de lui enlever les dernières traces d'alcool par des lavages à l'eau. Pour éviter ces opérations, il conseille de soumettre l'éther à l'action d'un mélange oxydant de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, une à deux fois, pour enlever les produits de l'oxydation de l'alcool par un ou deux lavages à l'eau, et enfin par une rectification.

M. Lieben a également appliqué cette réaction à l'examen de l'urine après l'ingestion de liqueurs alcooliques. On admet généralement que l'alcool est brûlé par la respiration, et on avait même donné tous les produits intermédiaires de la combustion complète en acide carbonique et en eau. Il est vrai que les idées des physiologistes sur ce sujet ont été modifiées depuis les travaux de MM. Lallemant, Perrin et Duroy. L'auteur a pu très-facilement, par son procédé, constater la présence de l'alcool dans l'urine : on n'a qu'à soumettre à l'action de l'iode et de la soude caustique les premières portions de liquide provenant de la distillation de l'urine.

Sur la présence de l'acide butyrique dans la glycérine;

Par M. Perutz.

Pour découvrir la présence de l'acide butyrique dans la glycérine, il suffit, d'après M. Perutz, de chauffer doucement cette substance avec un peu d'alcool et d'acide sulfurique concentré. S'il existe de l'acide butyrique, on observe une odeur particulière d'ananas produite par la formation de butyrate d'éthyle.

Sur la préparation de l'oxygène très-pur à froid;

Par M. Boettger.

On introduit dans un flacon muni d'un tube à entonnoir un

mélange composé de parties égales de peroxyde de plomb et de peroxyde de baryum, puis on ajoute de l'acide azotique faible; immédiatement la réaction s'opère, l'effervescence s'effectue tranquillement, et l'oxygène est recueilli à froid sur une cuve d'eau.

Formules pour l'emploi de l'hydrate de chloral.

Sirop d'hydrate de chloral.

Hydrate de chloral.	10	grammes.
Eau distillée.	10	—
Sirop simple..	980	—

On fait dissoudre le chloral dans l'eau, et l'on mélange la solution avec le sirop.

Ce sirop possède une saveur douce et agréable, et une odeur qui tient à la fois de celle du chloral et du chloroforme. L'odeur du chloroforme est surtout manifeste au moment où l'on débouche une bouteille fermée depuis un certain temps. Le chloral éprouverait donc dans le sirop son dédoublement habituel, mais la décomposition n'est que partielle et très-petite; elle est proportionnelle à la petite quantité de chaux que retiennent les sucres du commerce, et s'arrête lorsque cette chaux est transformé en formiate.

Solution hypnotique ordinaire;

Par M. O. Leibreich.

Hydrate de chloral.	2	grammes.
Mucilage de gomme arabique. .	15	—
Eau distillée.	15	—

On fait un mélange qu'on prend en une seule fois.

Autre solution hypnotique d'hydrate de chloral;

Par M. O. Leibreich.

Hydrate de choral.	4	grammes.
Sirop d'orange.	15	—
Eau distillée.	15	—

On fait un mélange dont on prendra une cuillerée à bouche au moment de s'endormir.

Potion sédative;

Par M. O. Leibreich.

Hydrate de chloral.	2	grammes.
Sirop d'orange.	50	—
Mucilage de gomme arabique.	50	—
Eau distillée.	120	—

On fait un mélange à prendre par cuillerée à bouche toutes les heures.

(*Union pharm.*)
T. G.

***Formulaire pharmaceutique des hôpitaux militaires, rédigé par le Conseil de santé des armées et approuvé par le Ministre de la guerre* (1).**

Une nouvelle édition du *Formulaire pharmaceutique des hôpitaux militaires*, entièrement refondue, vient de paraître; nous croyons devoir mettre sous les yeux de nos lecteurs la préface que la commission de rédaction a placée en tête de cet ouvrage.

Depuis la publication de la dernière édition du *Formulaire pharmaceutique des hôpitaux militaires*, les sciences physiques

(1) Un volume grand in-8° de 563 pages. Imprimerie impériale, 1870.

et naturelles ont fait de grands progrès; des médicaments nouveaux ont été expérimentés, le domaine de la thérapeutique s'est agrandi, le nombre des formules complexes a diminué, tandis que celui des substances médicales énergiques et définies a, au contraire, augmenté. Enfin, une nouvelle édition de la nouvelle *Pharmacopée française*, rédigée par ordre du gouvernement, et résumant tous les perfectionnements introduits dans la préparation des médicaments, a paru en 1866. Le *Formulaire pharmaceutique* de 1857 n'est donc plus au niveau de la science, et sa révision est devenue nécessaire.

Le ministre de la guerre, voulant, dans sa sollicitude pour l'armée, que le *Formulaire* renferme tous les médicaments utiles, et qu'il soit l'expression de la science actuelle, a confié au conseil de santé des armées le soin de rédiger une nouvelle édition de cet ouvrage.

Pour répondre aux vues et à la confiance du ministre, le conseil a institué, sous la présidence de l'un de ses membres, M. Poggiale, une commission de rédaction composée des officiers de santé dont les noms suivent :

MM. Martin, médecin principal de 1re classe. — Le Roy, médecin principal de 1re classe. — Demortain, pharmacien principal de 1re classe. — Fournez, pharmacien principal de 1re classe. — Robillard, pharmacien principal de 1re classe. — Gillet, pharmacien principal de 1re classe. — Capiomont, pharmacien prineipal de 1re classe. — Roucher, pharmacien principal de 2e classe. — Coulier, pharmacien principal de 2e classe, professeur à l'École impériale d'applicaton de médecine et de pharmacie militaires.

Cette commission a consacré dix-huit mois à la révision complète de l'édition de 1857 ; elle a discuté avec soin les propositions qui lui étaient faites, les renvoyant souvent à une nouvelle étude, et ne les acceptant qu'après un examen sévère. Elle s'est particulièrement attachée à mettre le *Formulaire des hôpitaux militaires* en harmonie avec les progrès les plus récents de la science et avec la dernière édition du *Codex*. Toutes les fois qu'elle n'a pas été retenue par quelque considération puissante, comme la nécessité de restreindre le nombre de nos médicaments ou de conserver certaines prépa-

rations d'une efficacité bien constatée par les médecins militaires, elle a adopté les formules du *Codex*. D'un autre côté, la commission a tenu compte des observations qui ont été adressées au conseil de santé par les officiers de santé militaires.

Le nouveau *Formulaire* comprend quatre divisions : *Matière médicale. — Préparations officinales. — Préparations extemporanées. — Instruction générale.*

On a décrit d'une manière succincte les substances médicamenteuses minérales, végétales ou animales qui composent la matière médicale, et l'on a fait connaître le plus souvent, pour chacune d'elles, le nom scientifique, le nom vulgaire et la partie employée. Les caractères précis de ces substances, les moyens de reconnaître leur pureté, les falsifications dont elles sont souvent l'objet, les préparations dont elles font partie, les doses, les équivalents et les formules chimiques, les essais des médicaments importants, tels que le sulfate de quinine, l'opium, les quinquinas, le chloroforme, l'eau de laurier-cerise, ont été indiqués avec le plus grand soin. Il importe que le pharmacien militaire connaisse exactement les caractères des produits chimiques livrés par l'industrie et les méthodes les plus sûres pour constater leur pureté. Il importe surtout que les médicaments énergiques, et par conséquent dangereux, soient dosés, préparés et administrés de manière à ne jamais compromettre la vie des malades. « A mesure que les médica-
« ments énerqiques augmentent en nombre, en pureté, en con-
« centration, en puissance, il devient plus nécessaire que le
« pharmacien chargé de leur préparation, de leur conservation,
« de leur manipulation, de leur dosage, soit instruit, soigneux
« et fidèle. » (DUMAS.)

Le *Formulaire* fait connaître pour les médicaments officinaux les substances qui les composent, les quantités de chacune d'elles et les meilleurs procédés à l'aide desquels on les obtient. Ces produits doivent toujours être préparés, soit dans les pharmacies centrales, soit dans les hôpitaux militaires. En effet, leur vérification présente souvent de grandes difficultés, quelquefois même elle est impossible; il y aurait, par conséquent, danger pour nos malades à accepter de l'industrie des préparations sur lesquelles le médecin ne pourrait pas compter.

Les formules des préparations officinales ne peuvent être modifiées dans aucun cas. Les rendements indiqués après chaque préparation ne sont pas absolument obligatoires, bien qu'ils aient été vérifiés à la Pharmacie centrale et dans les hôpitaux militaires de Paris.

Le nombre des formules, pour les médicaments extemporanés, a été considérablement augmenté; quelques-unes ont été supprimées.

Plusieurs substances médicinales qui ne sont plus employées ou que l'on remplace par d'autres produits plus efficaces ont été également supprimées : tels sont la racine de fougère mâle, les feuilles de scolopendre, la coloquinte, l'huile de lin, la corne de cerf râpée, les eaux minérales artificielles, la thériaque, les polysulfures liquides, etc. Divers médicaments nouveaux, dont la pratique médicale a reconnu l'efficacité, ont été introduits, au contraire, dans ce *Formulaire* : tels sont la fève de Calabar, l'ergot de seigle, l'acide phénique, l'arséniate de soude, quelques eaux minérales naturelles, le phosphore, le bromure de potassium, le silicate de potasse, les alcoolatures, les glycérés, le papier de Calabar, le papier sinapisé, le beurre de cacao, la stramoine, etc. Plusieurs substances, comme le dictame de Crète, le gingembre, le laurier-cerise, les muscades, le succin, etc., qui figurent dans la matière médicale, n'ont pas été décrites, parce qu'elles ne font pas partie de l'approvisionnement des hôpitaux militaires. Elles ne sont employées que dans les pharmacies centrales de Paris et de Marseille pour la préparation de quelques médicaments officinaux. Les médicaments simples sont assez nombreux et les préparations officinales et extemporanées assez variées pour répondre à tous les besoins de la médecine, sous quelque climat que se trouve l'armée.

On a suivi l'ordre alphabétique pour la matière médicale et les préparations pharmaceutiques. Sans méconnaître les avantages de l'ordre méthodique, la commission et le conseil de santé ont pensé que l'ordre alphabétique était préférable, parce qu'il rend les recherches plus faciles et plus promptes.

Le tableau n° 1 comprend la nomenclature officielle des médicaments qui forment l'approvisionnement des pharmacies centrales, des hôpitaux, des infirmeries régimentaires et vété-

rinaires, des caissons d'ambulance et de pharmacie, de la cantine régimentaire, des cantines de chirurgie et de pharmacie, etc.

Le tableau n° 2 fait connaître les pièces de comptabilité qui doivent être établies par les pharmaciens militaires; il est suivi d'une liste des réactifs qui sont mis à leur disposition pour la solution des questions qui intéressent le service de santé de l'armée.

L'instruction générale a subi, comme la partie pharmaceutique du *Formulaire*, des remaniements considérables. L'article relatif à l'expertise de la viande a été refondu complétement : ceux qui concernent le beurre la bière, le vinaigre, le vin, les eaux potables, les eaux minérales, l'urine, etc., ont été modifiés en partie; enfin, ceux qui traitent du chocolat, de l'hydrotimétrie, du compte gouttes, de l'analyse des vases d'étain et de l'étamage, sont entièrement nouveaux. On y a ajouté également une table des équivalents des corps simples les plus importants et un article sur le densimètre et l'aréomètre de Baumé. Bien que la graduation de celui ci soit défectueuse, on a dû le conserver, parce qu'il est encore employé dans le commerce. Mais on doit donner la préférence au densimètre, et ce n'est que pour faciliter la transition de l'un de ces instruments à l'autre que l'on a inscrit le degré aréométrique à côté de la densité des liquides.

Une sous commission a corrigé avec soin les épreuves du *Formulaire*. Elle a vérifié, avec le concours de M. Marty, professeur agrégé à l'École du Val-de-Grâce, et sous la direction constante du président de la commission, les formules, les chiffres, les doses, les descriptions, les procédés analytiques, etc. Il est donc permis d'espérer qu'aucune erreur grave n'a échappé à leur examen.

Toutes les modifications proposées par la commission ont été soumises à l'appréciation du conseil de santé. Elles n'ont été introduites dans cet ouvrage qu'après avoir obtenu son approbation.

POGGIALE.

HYGIÈNE PUBLIQUE.

Travaux d'assainissement des rivières;

Par M. A. Gerardin.

J'ai été chargé de rechercher les causes de l'insalubrité des rivières de l'arrondissement de Saint-Denis, et d'indiquer les moyens que je croirais les plus efficaces pour remédier à cette insalubrité. Il résulte des recherches que j'ai faites à ce sujet que les eaux des féculeries sont une des causes les plus actives de l'infection des rivières.

Les pommes de terre dont on extrait la fécule renferment, d'après les expériences de M. Payen, confirmées par l'expérience journalière des féculiers :

Fécule et pulpe.	25
Jus ou eau végétale.	75

Les parties solides sont recueillies avec soin dans des bassins de dépôt. Dans les féculeries bien tenues, la quantité qui s'en perd est insignifiante.

L'eau végétale ou jus renferme 7 pour 100 de son poids d'albumine et autres matières azotées analogues (Payen et Cahours). A la sortie de l'usine, les eaux sont rousses, limpides, inodores, et elles forment par l'agitation des mousses blanches, persistantes d'albumine coagulée. C'est dans cet état que ces eaux sont envoyées à la rivière.

En aval des féculeries, j'ai constaté que toutes les herbes aquatiques disparaissent, tous les mollusques périssent. Les eaux déposent partout, sur leur passage, des masses blanchâtres, poisseuses et sans consistance; des grumeaux gluants flottent dans le courant; la surface se couvre d'écumes; l'eau exhale une forte odeur d'hydrogène sulfuré.

L'examen microscopique m'a montré que ces masses blan-

châtres et gluantes ne sont autre chose que les conferves observées dans les eaux minérales par Borden, Lemonier et Bayen au XVIIIe siècle, étudiées par Vauquelin (1800) et Chaptal (1807), et qui ont été appelées *glairines* par Anglada, *barégines* par Lonchamp, *sulfuraires* par Fontan, *sulfurose* ou *sulfurines* par Lambron.

Quand les travaux de féculerie ont cessé, ces conferves périssent, se putréfient et remontent à la surface de la rivière; leur décomposition favorise singulièrement le développement des infusoires, comme l'a observé, en 1815, Gimbernat, qui avait donné à ces conferves le nom de *zoogènes*.

L'albumine des eaux de féculerie est donc ainsi une cause permanente de l'infection des rivières.

Il m'a semblé que le meilleur moyen de remédier à ces inconvénients consistait à faire agir simultanément sur l'albumine l'air, l'argile et les matières organiques en décomposition dans le sol, c'est-à-dire à répandre les eaux de féculerie sur un sol bien drainé.

J'en ai tenté l'expérience à la féculerie de Gonesse (Seine-et-Oise). Cette féculerie appartient à M. Boisseau, qui y exploite par jour 400 hectolitres de pommes de terre, pesant 28,000 kilogrammes, et renfermant par conséquent 21,000 kilogrammes de jus entraîné par 130,000 litres d'eau.

Ces 130,000 litres d'eau chargée de jus sont dirigés sur un terrain de 5,000 mètres de surface, situé sur la rive droite de la rivière du Croult. Ce terrain a été drainé. Les drains sont à 50 centimètres de profondeur et à 2 mètres de distance les uns des autres.

L'expérience a très-bien réussi. Les herbes aquatiques vivent maintenant dans la rivière du Croult. Ces herbes sont couvertes de mollusques. Les barégines, les glairines et les écumes n'existent plus; les émanations d'hydrogène sulfuré ont cessé. L'assainissement de la rivière du Croult est certainement engagé dans une bonne voie. On peut se rendre compte de cette amélioration en comparant le Croult au Rouillon et à la Mollette, qui reçoivent les eaux des féculeries de Stains et du Bourget.

TOXICOLOGIE.

Note sur un cas d'empoisonnement;

Par M. Husson.

Au commencement du mois d'octobre dernier, un cultivateur des environs de Toul mourait en quelques heures après de cruelles souffrances, occasionnées par une soif ardente, des coliques et des vomissements. Cette mort semblait être le résultat d'un crime; aussi le médecin cantonal fut chargé de faire l'autopsie du cadavre. Observant dans toute l'étendue de la grande courbure de l'estomac et dans la région duodénale des intestins des taches brunes, larges, ecchymotiques, des rougeurs avec arborisations vasculaires, dénotant une inflammation violente, il crut à un empoisonnement par le phosphore. La recherche de ce toxique avait été rendue difficile par l'introduction d'une grande quantité d'alcool pour conserver les différents organes du cadavre. L'emploi du procédé Mitscherlich devenait à peu près impossible; en effet, si l'on distille d'abord l'alcool, comme il est conseillé de le faire, le phosphore est entraîné avec lui et il ne faut plus espérer obtenir de phosphorescence. Quant au sulfate de cuivre et au plombite de potasse ou de soude que recommandait Nicklès pour précipiter de la solution alcoolique le phosphore à l'état de cuivre ou de plomb, il eût été bien difficile de recueillir le précipité en raison de la proportion considérable d'alcool et de la faible quantité de phosphore, surtout en présence de la matière organique. Cependant en opérant avec toutes les précautions possibles nous avons pu nous convaincre de l'absence de ce toxique. Du reste, l'examen des lésions suffisait pour nous le prouver.

D'un côté l'air n'arrive pas assez facilement dans l'estomac pour y déterminer la combustion du phosphore surtout en présence des gaz qu'il renferme; il ne peut donc pas se former

d'acide phosphorique, qui seul produirait les taches signalées plus haut.—D'un autre côté la température de l'estomac suffit pour volatiliser le phosphore; M. Blondlot a démontré, en effet, qu'à la température de 30 à 40 degrés, ce métalloïde émet des vapeurs en quantité suffisante pour produire des cristaux. C'est donc à l'état de vapeur qu'il pénètre dans l'organisme; dès lors il n'est pas étonnant qu'il enlève l'oxygène contenu dans le sang comme il resulte des expériences de M. Personne.

La mort ne pouvait donc pas être attribuée au phosphore, et en effet, à la suite de nos analyses nous avons trouvé qu'elle était due à l'ingestion d'acide arsénieux qui agit comme tous les poisons irritants. J'ai essayé dans cette recherche mon procédé consistant à transformer l'hydrogène arsénié en iodure d'arsenic. Moins sensible que la méthode des anneaux, il m'a paru bien supérieur à celle des taches. En outre, par suite de la rapidité de la réaction il peut devenir un accessoire très-utile dans la première de ces deux méthodes. Si l'on adapte, à l'aide d'un morceau de caoutchouc, un petit tube renfermant une parcelle d'iode à celui où se forme l'anneau arsenical, on s'assurera que le dégagement du gaz n'est pas trop rapide et que tout l'hydrogène arsénié est décomposé. Si l'on substitue au tube de dégagement le petit tube à iode, on verra s'il reste encore de l'arsenic dans l'appareil. Toutefois, pour obtenir une grande sensibilité, il est nécessaire que le gaz soit desséché avant d'arriver sur l'iode.

Empoisonnement par les semences de ricin;

Par M. le Dr GAUDE (du Gers).

Le 24 octobre au matin, je fus appelé à C. (Seine), pour donner mes soins à une femme que l'on me dit être excessivement malade et depuis la veille au soir seulement. J'arrivai auprès de la malade à six heures; elle était jaune sur tout le corps; la langue était si large que l'empreinte des dents était marquée sur les côtés; les urines étaient jaunes aussi, le pouls lent, misérable; la parole embarrassée, les traits tirés et le nez

pincé; je m'assurai qu'il n'existait point de hernie. Mon premier soin fut de demander quelle avait été la nature des aliments ingérés la veille; à quel moment avaient eu lieu les repas et si le mal s'était produit longtemps après avoir mangé; j'appris que la malade avait déjeuné la veille à onze heures, qu'elle n'avait pris que des aliments ordinaires. Sur une table, dans la chambre, se trouvait un long chapelet de semences de ricin que la malade me montra, je les pris; elle me fit comprendre qu'elle en avait mangé. Ces semences avaient été offertes par une voisine et je ne tardai pas à savoir que la veille, vers quatre heures de l'après-midi, la malade avait pris cinq ou six de ces graines, aussi attrayantes par le goût que par la couleur. Vers six heures du soir, dans la journée du 23 octobre, Mme Marie L., âgée de trente quatre ans, avait été prise de vertiges, elle se tordait en tous sens et à minuit survinrent des selles très-nombreuses qui se prolongèrent aussi jusqu'au matin. La région épigastrique est très-douloureuse sur tout le trajet du gros intestin, la pression détermine une douleur très vive.

Je prescrivis : 1° tisane de graine de lin épaisse, en très-grande quantité;

2° Bicarbonate de soude, 26 grammes, à prendre un toutes les deux heures.

Tenir la malade chaudement.

Le 25 octobre les symptômes se sont beaucoup amendés.

Je prescrivis : 1° sulfate de soude, 45 grammes ;

2° Continuer après la purgation la tisane de graine de lin et les paquets de bicarbonate de soude.

Le 26, Mme L. va bien, mais l'appétit n'est point revenu; les jours suivants, il lui reste une grande sensibilité de l'estomac; je conseille l'eau de Vals.

Empoisonnement par les fruits de chèvrefeuille; par le docteur Duval, de Genève (*Bulletin de la Soc. méd. de la Suisse*, 1869, n° 9). — Quand ce médecin vit deux jeunes filles empoisonnées, le pouls était filiforme, lent, l'état

comateux assez avancé. Les pupilles, très-contractées chez l'une d'elles, étaient très-dilatées chez l'autre. Les vomissements étaient intenses, mais ne contenaient pas de débris caractéristiques. C'est par un interrogatoire qu'on put découvrir que l'intoxication avait été causée par les fruits d'un chèvrefeuille, probablement le *Lonicera xylosteum*. Le traitement évacuant fut suivi de l'emploi de l'alcool et du café, conformément aux doctrines italiennes, et la guérison ne se fit pas attendre longtemps.

Colique de plomb chez un ouvrier travaillant au métier Jacquart; par M. le Dr Pouillet.—Le sujet de l'observation est un jeune tisserand, âgé de vingt ans. Sa face est blême, la langue blanchâtre, le bord des gencives bleuâtre, l'haleine saburrale, l'inappétence complète, la soif vive; depuis quatre jours, plus de selle, des vomissements ont lieu pendant la nuit avec des efforts effrayants; douleurs hypogastriques, insupportables; douleurs à l'épigastre et du côté des lombes; la pression du ventre les exaspère; la miction des urines s'opère avec souffrance. A la vue de ces phénomènes, le médecin demande à être conduit dans le lieu de travail de F. C'était une petite chambre plâtrée, bien sèche, contenant un métier à la Jacquart. Sur le sol au-dessous des « plombs du métier,» M. Pouillet constate l'existence d'une poussière brune, impalpable, produite par le frottement continu de ces plombs. Il avait sous les yeux la cause réelle de la maladie. Le traitement consista en laxatifs, en purgatifs drastiques et en bains sulfureux. Au bout de vingt-trois jours la guérison était complète. Le sieur F. a changé de travail.

MATIÈRE MÉDICALE.

Ichthyocolle de l'Inde et de Chine;

Par M. J. Léon Soubeiran.

L'ichthyocolle de l'Inde, dont les Chinois faisaient, depuis

un temps immémorial, une consommation considérable, n'a été connue des Européens, qui habitent l'Inde, que vers 1839. Principalement étudiée par MM. Mc. Cleland et Royle, elle est aujourd'hui très fréquemment présentée sur le marché de Londres, et est presque exclusivement employée par les brasseurs pour clarifier la bière.

Cette substance a été attribuée d'abord par M. Mc. Cleland à un poisson du genre *Polynemus*, d'espèce encore douteuse, et des recherches ultérieures ont démontré qu'elle était formée des vessies natatoires de plusieurs espèces de poissons de ce genre, qui est très commun dans les mers tropicales et dans le Gange (*Polynemus tetradactylus*, *quadrifilis*, etc.), par des *Bola* et des *Silurus*, surtout le *Silurus raita*, Buch.

L'ichthyocolle de l'Inde se présente sous diverses formes : 1° en échantillons ovales de 9 pouces de long, sur 5 de large, et 1/2 d'épaisseur, opaques, brunâtres à l'extérieur, blanc de neige à l intérieur, et comme nacrés quand on a enlevé les enveloppes. Ils ont une odeur légère de poisson, et paraissent avoir été desséchés au soleil, aussitôt après avoir été extraits du corps des poissons.

2° D'autres échantillons sont longs de 6 à 24 pouces, larges de 3 à 4 et épais de 1/6 à 1/10 de pouce; blanchâtres à la surface parce qu'ils ont été saupoudrés de chaux, pour leur faire une couche protectrice; plusieurs points de leur surface sont rudes et âpres, sans doute parce qu'il reste quelques parties des enveloppes encore adhérentes, tandis que sur les points, où celles ci ont été enlevées, la surface est douce et unie; translucides ou opaques, ces colles exhalent, en masse, une odeur prononcée de poisson. On prépare cette sorte de la manière suivante : la vessie, dépouillée de ses enveloppes au moyen des ongles, est lavée à l'eau froide, battue avec des pilons en bois, séchée au soleil et mêlée d'un peu de *chanam* (chaux en poudre) pour le préserver des insectes et de la moisissure (il se fait ainsi une couche mince extérieure qui tombe facilement par le frottement).

Quelquefois on sèche les vessies sans les préparer, ce qui arrive surtout quand la pèche est faite à une longue distance au large; alors pour rendre l'ichthyocolle commercial, il faut l'ou-

vrir et en enlever aussi complétement que possible la membrane interne avant la dessiccation. Dans ce but, plus tard, à terre, on remplit un large vase de ces vessies et on les couvre d'eau : après douze heures de macération, elles ont repris toute leur souplesse et on ne peut les nettoyer comme si elles étaient fraîches. Pour pouvoir plus facilement enlever les parties colorées et les portions résistantes, sans dissoudre les plus fines, on fait usage d'eau alunée (30 grammes d'alun pour 20 à 25 litres d'eau). On étend les vessies sur un linge de coton, saturé d'alun, on les roule très-serré et on les laisse ainsi pendant douze heures avant d'arracher les enveloppes, ce qui se fait au moyen des doigts, en tirant dans la direction des fibres : on réitère l'opération jusqu'à ce que les vessies soient parfaitement blanches. Alors on les saupoudre d'un peu de chaux, pour en assurer la conservation (Mc. Cleland).

On distingue les diverses sortes d'ichthyocolle de l'Inde d'après leurs formes et leurs provenances sous les noms de *Bomboy* ou *East India pipe*, *Bombay purse*, *Penang pipe*, *Penang leaf*, *Singapore pipe*.

Les propriétés générales de l'ichthyocolle de l'Inde sont celles de l'ichthyocolle de Russie, fournie par les silures : elle donne une gelée claire transparente, sans goût et de très-bonne qualité, quand elle a été bien préparée ; mais, en raison de l'habileté moins grande des ouvriers, elle n'est jamais d'aussi bonne qualité que la colle russe. Elle est toujours très-préférable à celle du Brésil qui a une odeur forte et qui renferme beaucoup de parties albumineuses insolubles.

Les Chinois, qui sont très-friands de toutes les substances mucilagineuses, extraient une ichthyocolle *Ju Ka*, des vessies natatoires de diverses espèces de poissons et en particulier de *My-yu*, *Sciœna lucida* Richards, très-commun dans toutes les mers de Chine, du *Tahouang yu*, *Otolithus maculatus*, C. Val., qui habite également la mer et enfin du *Mung yu*, *Anguilla Pekinensis* Basil., qu'on trouve abondamment dans les rivières et en particulier dans celle de Ning-po.

On se procure la vessie natatoire des deux premières espèces, en arrachant, par les ouies, les entrailles et tous les organes internes : on en sépare soigneusement la vessie, qui est assez

développée, et on la fend longitudinalement en deux; puis on en extirpe la membrane interne pour ne conserver qu'une matière blanche, cornée, très-extensible, qui est recherchée comme aliment, (elle donne une gelée assez fade).

Pour obtenir la vessie du *mung yu*, on ouvre longitudinalement le ventre et on retire la vessie, qui est assez volumineuse et que l'on traite comme nous venons de le dire; on met ensuite les vessies à tremper dans l'eau pendant environ deux heures, puis on les fait ramollir, sans eau, au bain marie. Quand elles ont acquis la consistance convenable, ce qui est assez difficile à saisir, disent les Chinois, on les bat avec un marteau de fer, puis on les aplatit de nouveau pour les malaxer à la main et en faire des masses, sur lesquelles on fait des incisions pour en activer la dessiccation. Ainsi préparées, elles sont aptes à faire facilement une colle d'excellente qualité.

L'ichthyocolle de *Sciæna lucida* est en petites plaques cornées, blanc jaunâtres, longues de 20 centimètres, larges de 10 et épaisses de 2 millimètres.

L'ichthyocolle de l'*Otolithus maculatus*, de même aspect que la première, se présente ordinairement en plaques arrondies, beaucoup plus grandes, ayant 25 centimètres de largeur, sur 10 de longueur et 2 millimètres d'épaisseur; elle est très-recherchée des marchands de meubles, en raison de sa tenacité plus considérable.

L'ichthyocolle d'*Anguilla pekinensis* est en longs rubans blanchâtres, longs de 40 à 50 centimètres, sur 3 de largeur et 2 millimètres d'épaisseur. Les marchands chinois disent que souvent on soude ensemble deux vessies et le fait est d'autant plus probable que rarement on prend des poissons assez développés, pour fournir des colles aussi longues que celles qu'on trouve dans le commerce.

Nous avons aussi vu de la colle de poisson de Chine, sous forme de boules jaunâtres, ayant environ 2 ou 3 centimètres de diamètre, mais nous n'avons pu nous procurer aucun renseignement sur le poisson, dont on les extrait.

Comparées entre elles, les diverses colles de poissons nous ont donné les caractères différentiels suivants (nous n'avons pu

examiner les colles de Chine, n'en ayant eu que très-peu à notre disposition) :

1° La dissolution dans l'eau chaude de l'ichthyocolle russe se fait instantanément presque sans résidu (2 p. 100 au plus).

L'ichthyocolle du Bengale donne assez facilement une gelée claire, transparente, avec résidu (7 à 13 p. 100), mais on ne peut établir aucun caractère général en raison de la dissemblance des échantillons.

2° La gelée de colle de Russie a une saveur douce et agréable.

La colle de l'Inde, dont le goût est agréable, a cependant quelquefois une légère saveur de poisson, ce qui tient à une préparation défectueuse.

Celle du Brésil a une saveur forte et désagréable.

3° La gelée de colle russe est remarquablement ferme, pure et translucide.

Celle de l'Inde, moins ferme, est plus transparente.

La gelée de colle du Brésil est moins ferme encore, opalescente et laiteuse, en raison de la grande quantité de matière albumineuse qu'elle renferme.

Considérations générales sur la matière médicale;

Discours lu à la rentrée de l'École supérieure de Pharmacie et de la Société de Pharmacie; par G. Planchon.

Messieurs,

Il y a longtemps déjà que les sciences d'observation ont trouvé leur véritable voie et qu'appuyées sur la méthode d'induction, elles s'avancent sûrement vers la solution des problèmes qu'elles poursuivent. A mesure qu'elles se frayent ainsi leur route à travers des terrains inconnus, elles multiplient et perfectionnent leurs procédés d'exploration, découvrent de nouveaux points de vue, voient leurs horizons s'élargir de plus en plus, et, sous ces influences, apparaissent elles-mêmes à chacune de leurs grandes étapes, avec des physionomies diverses, qu'il est intéressant d'étudier.

Dans cette marche progressive, les sciences ne restent point isolées les unes des autres : elles se prêtent au contraire un appui réciproque et réunissent leurs efforts contre les difficultés communes. Il en est même qui, affectant avec d'autres des rapports plus intimes, suivent pas à pas leurs mouvements, leur empruntent leurs procédés et bénéficient de leurs progrès. De ce nombre est la matière médicale. Science d'application, elle se trouve naturellement dépendante d'autres sciences plus générales. La thérapeutique lui fournit ses matériaux d'étude, les explorations incessantes de la chimie dans le champ du monde organique lui apportent de nouvelles lumières sur la composition des produits qu'elle met en œuvre. Mais c'est surtout à l'histoire naturelle qu'elle est subordonnée : elle n'est, à vrai dire, qu'une des branches de cette science : l'étude des produits suppose nécessairement celle des êtres qui les ont fournis.

Nous n'avons pas la pensée, dans le peu d'instants dont nous pouvons disposer, d'étudier l'ensemble de ces rapports entre deux sciences connexes, de marquer l'influence qu'ont exercée sur l'histoire naturelle des médicaments la zoologie, la botanique et la minéralogie. Un sujet aussi vaste dépasserait de beaucoup les limites que nous devons nous imposer. Forcé de nous restreindre, nous ne toucherons qu'à un des côtés de cette question. Nous n'envisagerons dans la matière médicale que sa partie la plus importante, l'étude des substances végétales; nous ne rechercherons dans les phases diverses qu'elle a traversées que ses relations avec la botanique. Encore n'emprunterons-nous à cette histoire que quelques-uns de ses traits les plus essentiels.

La renaissance est une période de crise dans l'histoire de ces rapports. Avant cette époque de rénovation scientifique, la botanique existait à peine. Théophraste, le disciple d'Aristote, s'était, il est vrai, efforcé de faire pour cette science ce que son maître avait déjà fait pour l'histoire des animaux ; il avait tâché de coordonner toutes les connaissances de l'époque sur les organes, les fonctions et les rapports mutuels des plantes; mais ses tentatives étaient restées sans influence : l'esprit d'utilitarisme avait bien vite envahi ce

domaine : on n'avait vu dans les végétaux que des matières alimentaires ou médicamenteuses; on ne les avait considérés que dans leur application à l'art de guérir; la botanique était devenue une des branches de la matière médicale. Galien ne la considère pas autrement, et la tradition se continue dans ce sens à travers tout le moyen âge. Pour ces siècles de la scolastique, la science est tout entière dans les œuvres des anciens, et la botanique n'est que le commentaire stérile des livres de Dioscoride. En vain quelques individualités, d'autant plus remarquables qu'elles sont plus rares, un Albert le Grand, un Roger Bacon, tâchent de ramener les esprits à l'observation directe, leur voix se perd dans le vide, et la foule des auteurs en revient sans cesse aux errements de l'époque.

Mais avec le XVIe siècle, tout change de face; la botanique s'émancipe; elle secoue le joug de la matière médicale, et, au souffle de l'observation, renaît plus brillante qu'aux temps de Théophraste. Désormais elle a fait sa place; une phalange d'esprits distingués étudie les plantes en elles-mêmes et pour elles-mêmes et non plus seulement en vue de leurs propriétés médicales. Clusius apporte au service de ces études nouvelles la limpidité et l'élégance de son style, la netteté de ses descriptions; Lobel, son ardeur opiniâtre, sa scrupuleuse exactitude; les Bauhin, leur immense érudition; tous, leur désir ardent de connaître et d'apprendre directement dans le grand livre de la nature.

Que devient la matière médicale au milieu de ce mouvement? Aura-t-elle perdu quelque chose à ce renversement des rôles, à cette subordination à une science qu'elle dominait jusque-là? Tout au contraire; c'est de cette époque que datent ses véritables progrès. Remarquons-le, les auteurs de cette révolution scientifique sont tous des médecins, attachés à leur art, et peu disposés à en sacrifier une des branches les plus importantes. Ils la relèvent au contraire en la mettant à sa véritable place, en la rattachant à la science, et en en faisant, non plus l'étude vaine et fastidieuse d'un livre, mais la recherche intelligente et libre dans le champ de la nature. Aussi, que de progrès en quelques années, et comme l'histoire des produits médicaux a bénéficié des recherches plus générales dirigées

dans le domaine de la botanique ! Ouvrez un de ces vieux livres, trop oubliés de nos jours, et vous serez étonnés de tout ce qu'ils renferment. Au lieu des indications vagues et indécises de Dioscoride, dans lesquelles les commentateurs s'efforçaient, souvent sans succès, de reconnaître les médicaments de l'ancienne médecine, vous trouverez des descriptions d'une exactitude jusque-là sans exemple, des dessins parfois grossiers, mais presque toujours d'une fidélité remarquable, dans lesquels vous reconnaîtrez souvent sans peine les plantes ou les produits médicinaux employés à cette époque. Et si vous ne vous en tenez pas à ce regard superficiel, vous admirerez le nombre de faits importants mis en lumière par ces savants. Ici, une observation, que vous auriez crue nouvelle, et qui est renouvelée du XVI[e] siècle; là, une distinction importante, que les siècles suivants ont négligée et qui, plus fidèlement transmise, aurait évité, même à des esprits de premier ordre, une confusion regrettable. Vous comprendrez alors tout ce que la matière médicale doit de vrais progrès à ces grands observateurs, qui ont su rompre le cadre étroit des commentateurs et débarrasser la botanique du joug sous lequel elle restait étouffée.

Tandis que les botanistes descripteurs apportent ainsi dans le domaine de la science la clarté et l'exactitude, les érudits s'efforcent de donner au langage scientifique la précision et la rigueur, qui lui sont indispensables. Jusque-là, la momenclature est un véritable chaos. Tant que l'on ne voit dans les plantes que des médicaments, on ne songe à les rapprocher entre elles que par leurs vertus ou leurs usages, et l'on impose ainsi un même nom générique aux espèces les plus disparates. C'est ainsi qu'une renonculacée et une colchicacée portent toutes deux le nom d'hellébore ; qu'une espèce de pied d'alouette, les pâquerettes et les consoudes se trouvent réunies sous une dénomination commune. D'autre part, les commentateurs, préoccupés avant tout de découvrir les plantes de Dioscoride, croient parfois les trouver dans les pays où elles sont inconnues, et consacrent leur erreur en donnant à de nouvelles espèces les noms qui ne conviennent qu'aux anciennes. Enfin, à la confusion qui en résulte vient se joindre l'embarras des noms qui se multiplient pour une même espèce avec le nombre des au-

teurs qui s'en occupent. De là des difficultés capables à elles seules d'entraver tous les progrès. Mais à mesure qu'intervient l'observation directe, que l'étude des plantes dans leurs vrais rapports devient la grande préoccupation des savants, l'arbitraire disparaît peu à peu, une langue commune tend à s'établir, et l'un des promoteurs de cette rénovation scientifique, Gaspard Bauhin, résumant dans une sorte de table toute la synonymie si compliquée de son époque, jette les premières bases d'une nomenclature régulière. Son *Pinax theatri botanici* devient le code scientifique accepté par les auteurs, jusqu'au moment où Linné, couronnant cette œuvre, apporte à l'histoire naturelle tout entière cette idée en apparence si simple d'appliquer à tous les êtres vivants le système de dénomination adopté dans nos rapports d'homme à homme, un nom de famille, un nom de baptême, ou dans le langage scientifique un nom de genre, un nom d'espèce. Dès lors la matière médicale est assurée d'avoir à son service, avec des descriptions exactes, une nomenclature précise et d'échapper ainsi aux confusions et aux incertitudes de sa première période.

Mais la botanique fait plus encore : elle ne se borne pas à débarrasser la matière médicale des entraves qui ralentissaient ou arrêtaient trop souvent sa marche ; elle contribue plus directement à ses progrès en la mettant sur la trace de lois générales.

Le problème fondamental de l'histoire naturelle est celui des rapports mutuels des êtres, de leurs affinités réciproques. Ce problème, Tournefort l'a résolu en partie en faisant entrer toutes les espèces connues à son époque dans des genres si naturels, que les observations ultérieures ont bien pu en modifier l'étendue, mais n'en ont point renversé les bases. Or, à peine ces groupes étaient-ils constitués qu'on s'apercevait d'une loi des plus importantes pour l'application des plantes à la médecine : c'est qu'il semble exister un rapport intime entre les affinités naturelles des plantes et leurs propriétés médicales, que les espèces d'un même genre ne se ressemblent pas seulement par leur organisation, mais encore par leurs vertus : c'est ce que Linné établissait déjà dans cet adage de sa *Philosophie botanique* : *Plantæ quæ genere con-*

[illegible] Ce n'est pas ici le lieu de discuter [illegible] combien d'objections ont été élevées [illegible] d'exceptions difficiles, sinon impossibles [illegible] infirmer ou même la renverser [illegible] pas, si nous affirmons que [illegible] une influence considérable sur la marche de la [illegible] médicale. Elle a donné aux recherches [illegible] et une direction ; elle a [illegible] à l'intérêt [illegible] à l'étude des produits [illegible] causations [illegible] bien autrement [illegible] nous a valu [illegible]

[illegible]

res, traduiront de mieux en mieux le plan même de la nature. Les investigations, dont ils ont été le point de départ, ont en même temps montré la valeur prépondérante de certains caractères, tels que la constitution de l'embryon, celle de la graine et du fruit, la position respective des diverses pièces de la fleur, et ont amené les botanistes à fonder leurs groupes naturels sur la considération de ces organes floraux.

Les pharmacologistes ont profité de ces résultats pour la solution des deux questions essentielles qui leur sont posées : rechercher dans une substance les vrais caractères qui permettent d'en reconnaître la nature; établir l'origine de cette substance, en comparant ses caractères à ceux des plantes qui peuvent la fournir.

Ces recherches peuvent s'appliquer à des produits de trois ordres différents. Les uns sont des sucs liquides ou concrets, qui n'ont gardé aucune trace de l'organisme qui les a fournis, et qui sortent par cela même du domaine de la botanique. La physiologie a pu, il est vrai, montrer la manière dont quelques-uns se produisent dans l'économie végétale : c'est ainsi qu'on a suivi la transformation en gomme adragante des cellules de la moelle ou des rayons médullaires de certains astragales; mais, dans les conditions où ils se présentent au pharmacologiste, c'est aux moyens ordinaires de la physique et de la chimie qu'il faut recourir pour en établir les caractères, les rapports et parfois même l'origine.

D'autres fois le produit est une plante entière ou une partie de la plante qui porte en elle les organes caractéristiques du genre et de l'espèce. C'est alors un cas de simple détermination botanique; il n'y a là aucune difficulté. Si l'espèce qui donne la substance est déjà connue, on l'y rapporte tout naturellement. Si non, le produit vient prendre son rang dans le genre et la famille auxquels il appartient. Les groupes, adoptés par les botanistes, sont ainsi devenus les cadres naturels où chaque médicament simple trouve sa place; c'est pourquoi les auteurs de matière médicale, abandonnant la plupart les anciens errements, ont adopté comme l'ordre le plus logique de leur ouvrage la série même des familles naturelles.

Reste un troisième groupe de produits, qui méritent de nous

arrêter un peu plus longtemps, ce sont les organes végétaux, tels que racines, tiges, écorces, qui ne portant pas en eux-mêmes les caractères employés habituellement dans la détermination des plantes vivantes, deviennent difficiles à classer. Où trouver en eux les caractères importants? Faut-il les chercher dans l'aspect extérieur, les dimensions, les formes, la couleur, les propriétés organoleptiques? N'est-il pas préférable de pénétrer profondément dans la structure de ces organes, d'en étudier la constitution anatomique et de mettre sur le premier plan les moyens de détermination que nous fournit cette étude?

La réponse ne nous paraît pas douteuse. On juge de la valeur d'un caractère par sa constance; or, ce qu'il y a de plus constant dans un de ces produits, c'est sa structure anatomique. Les conditions diverses de végétation et de développement d'une plante influent presque fatalement sur les dimensions, la couleur, quelquefois même la saveur et l'odeur de sa racine, de son écorce ou de ses feuilles. Nous ne voudrions pas affirmer que ces mêmes influences ne puissent dans certains cas apporter quelques modifications très-légères dans la structure des organes sur lesquels ils agissent; mais ce ne seraient en tout cas que des nuances insignifiantes et qui n'enlèveraient jamais aux caractères de cet ordre la fixité qui en fait la véritable valeur.

Un exemple éclairera notre pensée et nous montrera les services que peuvent rendre à la matière médicale les recherches anatomiques. Une des questions les plus difficiles est certainement celle des salsepareilles. Distinguer, au milieu des racines si ressemblantes entre elles, celles qui appartiennent aux vrais *Smilax* n'est pas toujours facile, et chacun sait, par expérience, combien la difficulté augmente quand il s'agit de déterminer les diverses sortes commerciales et surtout de les rattacher aux plantes qui en sont l'origine.

Appliquons à ces racines l'étude anatomique. Rien ne nous sera plus aisé que de reconnaître une vraie salsepareille; une coupe transversale suffit, même à l'œil nu, pour nous en montrer la structure spéciale; puis, si nous tenons compte de la largeur relative des zones qui se succèdent de la circonférence au centre; si, armés du microscope, nous étudions certaines

cellules caractéristiques très-faciles à distinguer, nous arriverons à la détermination des diverses sortes avec une sûreté que les caractères purement extérieurs sont impuissants à nous faire atteindre. Bien plus, en comparant la structure de la salsepareille du Mexique avec celle des racines du *Smilax medica* nous serons frappés de leurs rapports et nous apporterons une preuve à peu près concluante à l'opinion déjà émise, mais insuffisamment prouvée, sur l'origine de cette sorte commerciale.

De même si nous voulons nous éclairer sur l'espèce qui fournit la rhubarbe officinale, nous ne nous en tiendrons pas aux caractères de forme, de couleur et d'odeur. Nous regarderons surtout à la structure si particulière de cette racine, et ne la retrouvant dans aucun des *Rheum* auxquels on l'a successivement attribuée, nous resterons dans une prudente réserve, regardant encore comme inconnue la plante de l'Asie centrale, qui sert d'origine aux diverses sortes de rhubarbe.

Il nous serait facile de multiplier ces exemples, de montrer de quelle utilité peut être dans des cas variés l'application des recherches anatomiques à la matière médicale ; il nous suffit en ce moment d'avoir indiqué le parti qu'on peut en tirer pour établir les caractères essentiels de certains produits.

Ce n'est pas d'aujourd'hui que l'on a cherché ailleurs que dans les organes floraux des moyens de classification. Les premiers botanistes qui appliquèrent les principes de la méthode naturelle avaient bien vu qu'on pourrait trouver dans les organes de la végétation une série de caractères parallèles à ceux qu'ils employaient de préférence. De Candolle avait nettement établi cette proposition dans sa *Théorie élémentaire de la botanique*, et avait même cherché à l'appliquer dans sa classification. Mais c'est de nos jours que, les botanistes tournant leur activité vers l'anatomie végétale, cette idée est devenue une des préoccupations de la science, et que du domaine de la botanique, elle s'est étendue à celui de la matière médicale. Appliquée en France, il y a une vingtaine d'années par M. Weddell à l'étude si difficile des quinquinas, mise en relief en Allemagne par les travaux de Schleiden sur la salsepareille, elle a été activement développée par les savants de ce pays, qui lui font une large place dans leurs livres élémentaires aussi bien que

dans leurs mémoires originaux. Ce mouvement s'est propagé en Angleterre, où les belles planches anatomiques de M. Howard sur les diverses espèces de quinquinas sont un magnifique modèle du genre. Il tend maintenant à regagner la France, où il faut qu'il reprenne un nouvel élan.

Nous venons de suivre les grandes phases par lesquelles est passée la matière médicale : nous l'avons vue, après avoir été un obstacle pour la botanique, prendre place à côté d'elle comme un utile auxiliaire, acquérir à son contact, l'exactitude des descriptions, la précision du langage, poursuivre des lois générales, s'inspirer des grands principes de la méthode naturelle, et sous ces influences favorables, marcher de progrès en progrès. L'esprit français a toujours joué un rôle considérable dans ce mouvement; c'est en France, c'est à l'école de Rondelet, que les savants du XVIe siècle sont presque tous venus puiser le goût et l'habitude de l'observation; ce sont les Tournefort et les Jussieu qui, au XVIIIe, ont donné les grandes solutions du problème des affinités naturelles. Jamais les pharmacologistes français n'ont fait défaut pour appliquer ces principes. Naguère encore, Guibourt apportait dans la poursuite de ces problèmes cette ardeur que l'âge n'avait pu refroidir, cette exactitude scrupuleuse, cette conscience scientifique, qui donnaient à sa parole et à son enseignement son incontestable autorité. A nous tous, qui voulons aborder sérieusement les problèmes de la matière médicale, de recueillir pieusement son héritage; à nous aussi de le féconder et de l'étendre. Respectons et admirons tout ce qu'il y a d'excellent dans l'œuvre de ce maître vénéré, mais soyons aussi de notre temps, étudions-en les tendances, et gardons-nous de rester en arrière. Ne nous en tenons plus, dans l'étude des produits, aux caractères purement extérieurs, pénétrons plus profondément dans leur structure intime. C'est un champ nouveau qui s'ouvre à l'activité de vous tous, jeunes gens qui voulez aborder ces problèmes; quelques-uns des vôtres vous y ont précédés; n'hésitez pas à les suivre, et tous ensemble apportez à ces nouvelles études les qualités éminemment françaises : la précision et la netteté, et plus encore, le discernement et la mesure.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 5 JANVIER 1870.

Présidence de M. Mialhe.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. le président remercie la Société de la bienveillance qu'elle lui a témoignée pendant toute la durée de ses fonctions, et cède le fauteuil à M. Mialhe, président pour 1870.

M. Méhu remplace M. Coulier comme secrétaire annuel.

M. Bussy étant le plus ancien des présidents inscrits au tableau, est appelé, aux termes du règlement, à remplacer M. Boullay, comme président honoraire. L'honorable directeur de l'École de pharmacie reçoit à cette occasion les vives félicitations de ses collègues.

La correspondance manuscrite comprend :

Une lettre de M. Robinet fils, accompagnant l'envoi d'un certain nombre de brochures appartenant à la Société, qu'il a trouvées dans les papiers de M. Robinet ;

Une lettre de M. Attfield annonçant le prochain envoi d'un ouvrage de chimie médicale ;

Une brochure de M. Viel, de Tours, sur la maladie des pommes de terre : M. Roussin est chargé d'en rendre compte à la Société ;

Une lettre de M. Parisel fils, docteur en médecine et pharmacien, sur l'emploi médical de l'acide picrique. M. Parisel demande que ce produit soit admis à concourir au prix proposé pour le meilleur succédané du sulfate de quinine ;

Une brochure de M. Méhu sur l'analyse du contenu des kystes ovariques ;

Une note de M. E. Marchaud, de Fécamp sur le rouissage du chanvre ;

Un rapport de M. Léon Soubeirau, à la Société d'acclimatation sur l'Exposition des produits de pêche de la Haye en 1867 ;

Plusieurs notes de M. Besnou sur les bromes, sur la valeur alibile de la salicorne herbacée, etc... ;

Un mémoire de M. Bonnewyn, de Bruxelles, sur la recherche de la picrotoxine dans la bière.

La correspondance imprimée comprend :

1° Une note de M. Daniel Hanbury, sur la manne; — 2° Une thèse soutenue par M. Dussaud, pharmacien, devant la Faculté de médecine de Montpellier, thèse ayant pour titre : *Essai sur la fièvre typhoïde* ; — 3° *Le Journal de pharmacie d'Anvers* ; — 4° Deux numéros de *Pharmaceutical Journal* ; — 5° Deux numéros de *Revista farmaceutica*, de Buenos-Ayres; 6° Cinq numéros d'*El Restaurador farmaceutico*; — 7° *The Chemist and Druggist* ; — 8° *Jornal de pharmacia* de Lisbonne; — 9° la *Revue d'hydrologie médicale*; — 10° L'*Art dentaire* ; — 11° Le *Journal de chimie médicale*; — 12° Deux numéros du *Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* ; — 13° Le *Compte rendu des travaux de la Société d'émulation et de prévoyance de l'Est*, 2° semestre 1869; — 14° Un *rapport* au Conseil de perfectionnement du Collége de Schélestadt sur les *excursions botaniques* ; — 15° Enfin le *Journal de pharmacie et de chimie*.

M. Stan. Martin offre à la Société trois échantillons de thé : 1° Thé oulong ou des Pères jésuites de Louis XIV ; — 2° Thé impérial non grillé; — 3° Thé jaune impérial ; — 4° Enfin des fruits de l'arbuste à thé, dont l'amande fournit une huile siccative.

M. St. Martin présente deux bouteilles d'une eau naturelle qui lui vient du Puy-de Dôme, et qui offre l'opalescence bleue d'une solution faible d'esculine ou de sulfate de quinine. M. Lefort se charge de rechercher la cause de ce phénomène.

M. Léon Soubeiran offre à la Société divers échantillons de droguerie provenant de la Nouvelle-Calédonie.

M. Lefort lit un mémoire sur la préparation des huiles médicinales, au moyen des extraits obtenus en traitant les plantes sèches par le sulfure de carbone. Il présente un certain nombre de produits médicamenteux préparés par ce procédé, et fait ressortir les avantages qui, selon lui, seraient attachés à ce mode de préparation.

M. Mialhe et M. Lefort lisent les discours qu'ils ont prononcés aux obsèques de M. Robinet, le premier, au nom de l'Académie de médecine, le second, au nom de la Société de pharmacie.

M. Bussy fait part à la Société de pharmacie de quelques expériences de M. Personne, desquelles il résulterait que l'hydrate de chloral obtenu par M. Roussin serait une combinaison de chloral et d'alcool, combinaison qu'il aurait réalisée directement en mettant en présence des équivalents égaux d'alcool anhydre et de chloral anhydre. M. Roussin conteste les résultats obtenus par M. Personne et fait remarquer que le chloral hydraté de M. Personne possède une odeur vive d'acide chlorhydrique, et que c'est à la présence de cet acide qu'il faut attribuer les différences observées dans le point d'ébullition et dans la composition de ces deux produits. Afin de lever tous les doutes sur leur identité, la Société, sur la proposition de M. Poggiale, charge MM. Jungfleisch, Lebaigue et Roucher de faire les expériences nécessaires.

M. Bourgoin rend compte de ses expériences sur la nature des hydrates qui existent réellement dans les dissolutions des acides ou des sels. (Renvoyé au comité de rédaction du *Journal de pharmacie et de chimie.*)

M. Poggiale présente à la Société un travail de M. Fleury sur les principes immédiats que l'on peut retirer de l'agaric blanc par l'éther. M. Fleury a obtenu un principe cristallisé, l'acide agaricique, et une matière résinoïde.

M. Poggiale signale l'invention d'une pile à courant constant et à un seul liquide par M. Figuier, pharmacien de l'armée.

M. Stan. Martin donne lecture du rapport de la commission chargée d'examiner les comptes du trésorier pour l'année écoulée. La Société approuve ce rapport et vote des remercîments au trésorier.

M. Schauffèle propose à la Société de prendre part, comme souscripteur, à la publication des tables du *Journal de pharmacie et de chimie.* Une commission, composée de MM. Mayet, Bourgoin et Schauffèle, propose à la Société de voter une

somme de 500 francs. La Société ratifie cette proposition par son vote.

M. Léon Soubeiran lit un rapport sur la candidature de M. Peter Lund Simmonds, de Londres, au titre de correspondant étranger. Les conclusions sont favorables ; l'élection aura lieu dans la séance de février.

LA PHARMACIE AU MOYEN AGE ET AU XIXe SIÈCLE (1);

Par M. Cap.

I.

Etiam periere ruinæ.
(*Lucan. Phars.*)

Les locutions nouvelles, que l'on flétrit assez justement du nom de *néologismes* lorsqu'elles ne représentent que les caprices de la mode ou ceux du mauvais goût, ne sauraient être blâmées quand elles sont la conséquence nécessaire de certains progrès de la civilisation, ou bien la substitution d'un mot mieux approprié à un autre qui ne représente plus une idée ou une chose modifiée par le temps ou par les habitudes. Mais les dénominations nouvelles deviennent vraiment utiles lorsqu'elles tendent à caractériser un changement réel dans les définitions ou les principes d'une science ou bien d'un art. La pharmacie, l'une des branches de l'art médical, est restée longtemps dans une sorte d'infériorité relative, soit par la nature de ssattrib utions, soit par suite d'une rivalité sans motif, soit enfin par le défaut d'instruction suffisante chez ceux qui l'exerçaient. Or cette instruction ne pouvait s'acquérir que dans des écoles qui, à cette époque, n'existaient pas. Il en résultait que le public, confondant l'apothicaire avec l'épicier ou l'herboriste, comme il ne distinguait point le chirurgien du barbier et du *frater*, s'était habitué à ne voir dans cette dénomination qu'un

(1) Discours lu à la séance de rentrée de l'École supérieure et de la Société de pharmacie de Paris réunies, le 10 novembre 1869.

titre assez vague, livré, en raison des mœurs de l'époque, au dédain ou au ridicule.

Il ne faut donc pas s'étonner si les hommes qui ont pris au sérieux cette profession et se sont efforcés de l'honorer par leur savoir comme par leur conduite, se sont empressés de substituer à cette appellation surannée celle de *pharmacien*, dont la signification est la même, mais qui devait en changer le caractère, mettre un terme à des préjugés vieillis et donner à la pharmacie un rang plus digne, plus convenable, fondé sur des attributions sérieuses et vraiment scientifiques (1).

Ce qui est certain, c'est que, depuis l'adoption générale du mot *pharmacien*, l'opinion publique y a attaché l'idée d'une profession plus libérale et plus élevée, moins routinière et moins mercantile. La nouvelle appellation a surtout servi à détruire certains préjugés trop longtemps attachés à une dénomination complétement tombée aujourd'hui en désuétude. En même temps, les mots *officine* et *laboratoire* ont remplacé celui de *boutique*, comme les mots *formule* et *prescription* celui d'*ordonnance doctorale*. Enfin, le titre d'*élève* en pharmacie représente bien autrement l'étudiant, le candidat à une profession savante que celui de garçon ou d'*apprenti*, tous deux également abandonnés.

Il n'est pas moins hors de doute que ces modifications du langage habituel ont amené des changements analogues dans les idées qu'elles représentent. J'essayerai de démontrer que celles-

(1) Étymologiquement, les deux mots sont synonymes; mais les dérivés du mot grec φαρμακοη sont nombreux et plus euphoniques, comme *pharmacopée*, *pharmaceutique*, *pharmacologie*, etc. La *pharmacie* entre dans le système complet de l'enseignement médical, et non l'*apothicairerie*, mot qui, du reste, n'a jamais été usité.

Le mot de *pharmacie* existant de toute antiquité, ses dérivés ont dû s'introduire dans la langue française à mesure qu'elle s'est perfectionnée. Celui de pharmacien est plus moderne. On le trouve pourtant dans les écrits du XVe et du XVIe siècle. Depuis 1591, le titre et l'emploi de pharmacien existaient dans les hôpitaux et dans les armées. Toutefois, jusqu'au XVIIIe siècle, la pratique civile et les actes légaux ne connaissaient encore que les maîtres apothicaires. Ce n'est que depuis l'édit.de 1777 que le public commença à distinguer le vrai caractère de la pharmacie. Le décret du 17 mars 1791 adopta définitivement le titre de *pharmacien*, qui depuis est resté le seul légal. Au XVIe siècle on les appelait *pharmacopoles*, *appothicaires*.

ci ont à leur tour réagi sur la profession elle-même; que, depuis ce moment, la pharmacie, appuyée sur des connaissances nombreuses et variées, et occupant une place méritée dans la série des études universitaires, a mieux compris son objet, ses devoirs, son importance, qu'elle a tenté d'heureux, de nobles efforts pour s'élever en même temps que les sciences qui lui servent de base, et pour se maintenir, comme elle l'a fait, du reste, dans tous les temps, à la tête des progrès, des perfectionnements de cette branche de l'art médical.

Afin de faire mieux ressortir le contraste qui existe entre ces deux périodes de l'histoire de notre art, j'aurais voulu, dans un tableau rapide, opposer les traits principaux qui caractérisaient la profession d'apothicaire pendant les trois derniers siècles, à ceux qui distinguent de nos jours le pharmacien instruit, honorable et vraiment digne de ce titre; mais j'éprouve, je l'avoue, quelque répugnance à entrer dans les détails de cette triste époque où l'ignorance, les idées populaires, la science elle-même, encore asservie à toutes les erreurs du moyen âge, couvraient d'une obscurité déplorable l'exercice de toutes les professions libérales et de la nôtre en particulier. Rappelons, du moins, que la pharmacie de cette période reposait uniquement, comme art, sur quelques principes empruntés aux Arabes et transmis à l'Europe par l'intermédiaire des écoles d'Espagne et d'Italie, et que ces principes eux-mêmes, entachés des doctrines de l'époque, ne trouvaient aucun appui dans la médecine, alors livrée aux controverses les plus bizarres, ni dans les sciences physiques et naturelles qui n'existaient pas encore. Car si les premières lueurs de la renaissance scientifique ne remontent pas au delà d'Albert le Grand et de François Bacon, c'est-à-dire de l'avénement de la méthode expérimentale, les premiers pas de la pharmacologie furent encore plus tardifs et n'eurent lieu que sous Van Helmont, comme ceux de l'histoire naturelle sous Gesner et Agricola. Quant aux sciences physiques, on sait qu'elles ne prirent un certain essor que dans le cours du siècle suivant.

Cette époque est précisément celle où les doctrines savantes furent le plus controversées et où les médecins furent le plus animés contre les autres branches de leur art. Les uns atta-

quaient Galien et son école, les autres la saignée ou bien les purgatifs. Ceux-ci ne juraient que par Hippocrate, ceux-là par Avicennes ou bien par Paracelse. Les pharmaciens, obligés de se prêter aux idées de chaque secte, ne trouvant d'ailleurs autour d'eux qu'ignorance et confusion, cherchèrent à se dégager de ces étreintes, et commencèrent à écrire eux-mêmes sur leur art. Mais aussitôt les médecins. jaloux de maintenir leur suprématie, publièrent une multitude de dispensaires, de *compendium*, avec la prétention d'établir les vrais principes de la pharmacologie. De leur côté, les pharmaciens produisirent plusieurs formulaires et pharmacopées, parmi lesquelles se distinguèrent celles de Jean de Renou, de Brice Bauderon et de Libavius, dignes précurseurs de Moïse Charas, de Wédelius et de Nicolas Lémery.

(Ici, M. Cap trace un tableau rapide de la situation de la pharmacie au XVII[e] siècle, des luttes qu'elle eut à soutenir, détails que le défaut d'espace nous oblige de supprimer, et l'orateur poursuit ainsi :)

On ne saurait trop stigmatiser, selon moi, ce dédain inepte, ou tout au moins irréfléchi, à l'égard de certaines professions, fondées à la fois sur la science et l'industrie, sur une pratique intelligente et habile, et en même temps sur des connaissances de l'ordre le plus relevé : professions qui sont de précieux intermédiaires entre les spéculations et la pratique, entre les théories et l'application, qui élargissent incessamment le champ des recherches, de l'expérience et des découvertes, dont elles fournissent ou préparent les éléments. Que seraient sans elles les plus hautes conceptions du génie et de la science pure?...

Or telle est la pharmacie, qui est à la médecine ce que sont l'imprimerie et la librairie à la littérature, la profession d'avoué au droit, à la jurisprudence, et celles de l'opticien, de l'horloger à la physique, à la mécanique et même à l'astronomie. Aurait-on oublié que les célèbres érudits qui portèrent le nom d'Estienne n'étaient autre chose que des imprimeurs de Paris, que Bernard Palissy n'était qu'un simple potier de terre, que les fameux Dollond père et fils, de Londres, ne furent jamais que des opticiens, que les trois Richard, à qui la botanique est si redevable, n'étaient qu'une famille de jardiniers, que les dy-

nasties savantes des Geoffroy, des Jussieu et des Brongniart sortirent toutes trois d'une officine pharmaceutique, que James Watt était constructeur d'instruments de physique à Glasgow, que le mécanicien Gambey devint membre de l'Institut, enfin, que Scheele, humble pharmacien d'une petite ville de Suède, rivalisa avec les plus illustres chimistes de la grande époque, par le talent, le génie et la célébrité?

Mais hâtons-nous d'arriver à une période plus consolante. Montrons la pharmacie heureusement dégagée des entraves du passé, relevant dignement la tête, comprenant mieux son but, ses destinées, et suivons du souvenir ses premiers pas dans la nouvelle carrière qu'elle-même est parvenue à s'ouvrir.

II.

Felix quem faciunt aliena pericula fautum.
(Linné.)

J'ai dit que le changement opéré dans le titre avait amené une modification correspondante dans la profession elle-même, dans ses attributions, dans son attitude, dans sa portée utilitaire et scientifique. Cette proposition, qu'il était facile d'établir et de démontrer, pourrait, sans être moins exacte, se trouver renversée dans ses termes, à savoir : que les efforts successifs des pharmaciens, à partir du XVIIIe siècle, ont amené, par la seule force des choses, le changement de titre de la profession.

Ici se placerait assez naturellement le tableau historique de ces efforts et la liste des hommes qui ont pris l'initiative de la réforme qui s'y rapporte; mais ces faits et ces noms sont dans la mémoire de chacun de vous, messieurs, et je ne crois pas utile de les énumérer. Rappelons, du moins, que le mouvement auquel je fais allusion a son point de départ dans les travaux de Charas et de Lémery, à la fin du XVIIe siècle, qu'il fut soutenu, pendant la première moitié du siècle suivant, par les recherches des deux Geoffroy, de Marggraf, Kunckel, Spielmann, Klaproth, Boulduc, de Macquer, des deux Rouelle et d'un grand nombre d'autres. Mais déjà, sous l'influence de ces travaux, la pharmacie pratique entrait largement dans la voie d'une heureuse

et complète réforme. On soumettait les substances médicamenteuses et tous les procédés de laboratoire à un examen sévère, fondé sur les derniers progrès de la science. A mesure que la matière médicale s'enrichissait de nouveaux produits récemment apportés des régions lointaines, et de ceux que lui fournissait la chimie, on rejetait les drogues insignifiantes, les formules compliquées des pharmacopées anciennes, et les nouveaux *Codex* éliminaient les préparations officinales complexes ou irrationnelles des siècles précédents.

A partir de cette date, les noms des pharmaciens distingués deviennent tellement nombreux, tellement mêlés à ceux des chimistes et des naturalistes, que l'histoire de la science ne les sépare plus. Tels sont ceux de Scheele, de Baumé, de Bayen, Cadet, Parmentier, Déyeux, Bertrand Pelletier, Fourcroy, Vauquelin, tous membres de l'Institut, et leurs noms déjà célèbres sont associés désormais à ceux des savants les plus illustres : Lavoisier, Guyton de Morveau, Jussieu, Chaptal, Geoffroy-Saint-Hilaire, Thenard, Cuvier.

Mais d'autres circonstances avaient aussi concouru à cette réforme, qui se développait lentement et à travers des chances bien diverses. En vain, dans le cours des deux siècles précédents, les ordonnances et les arrêts du Parlement avaient tenté de réglementer la pharmacie et de la concilier, tantôt avec les professions rivales, tantôt avec les médecins, ou les prétentions des apothicaires privilégiés suivants la cour. Ces luttes se prolongèrent jusqu'à la fin du XVIIe siècle, sans amener aucune solution satisfaisante. La déclaration de Louis XIV, en 1692, avait bien essayé d'y mettre un terme, mais il n'en était résulté qu'une trêve momentanée. Un arrêt du Châtelet, de 1736, fut cassé par un arrêt du parlement en 1742, et peu de temps après la guerre se ralluma.

La déclaration de Louis XVI, de 1777, devait seule réussir à terminer tous ces débats et à couper le mal dans sa racine, en établissant d'une manière précise l'autonomie de l'art et en séparant définitivement la pharmacie du moyen âge de la pharmacie moderne. C'est par conséquent de cette date que part réellement la renaissance de la profession pharmaceutique.

N'oublions pas, à cette occasion, de rendre un solennel hom-

mage à la mémoire de ceux de nos prédécesseurs qui, dans cette occurrence, acquirent de justes droits à la reconnaissance de la pharmacie française en provoquant et en conduisant à bonne fin cette importante réformation. C'est à leurs démarches intelligentes et soutenues, c'est à leur autorité, fondée sur un profond sentiment de leur dignité et de leurs droits, qu'il faut rapporter le succès qu'ils obtinrent et qui fut consacré par l'édit royal de 1777. Leurs noms ont été heureusement conservés dans un document d'un haut intérêt dont je vais parler; mais jetons d'abord les yeux sur les principales dispositions de l'acte que je viens de citer.

La déclaration de Louis XVI confirmait d'abord celle de Louis XIV, de 1707. Elle séparait nettement la pharmacie de l'épicerie et des autres professions voisines. Elle permettait aux épiciers de faire le commerce des drogues simples, sans pouvoir les vendre au poids médicinal, mais seulement au poids du commerce (c'était dire pour être revendues), en nature, sans préparation, manipulation ni mixtion, sous peine d'une amende de 500 livres. Elle défendait aux épiciers, aux communautés religieuses et aux hôpitaux de vendre ou débiter aucun médicament, sous les mêmes peines; elle abolissait les priviléges des apothicaires suivants la cour; enfin, elle instituait le Collége de pharmacie de Paris et établissait un système complet d'enseignement pharmaceutique.

« Remarquons en passant que, par l'article XI, la déclaration « *permettait* aux maîtres en pharmacie de *continuer*, comme « par le passé, de faire des cours d'études et démonstrations « gratuites à leurs élèves, dans les laboratoires et jardins de la « rue de l'Arbalète (1); » ce qui montre que ces cours étaient déjà établis et anciennement pratiqués. Mais, ce que cet article ne dit pas c'est qu'ils avaient toujours eu lieu, *aux frais*

(1) On sait que le local de la rue de l'Arbalète, aujourd'hui encore le siége de l'École supérieure de pharmacie, fut affecté, dès l'année 1578, à l'enseignement pharmaceutique, par un pharmacien de Paris à jamais respectable, Nicolas Houel, qui y fonda une maison, « destinée principalement à élever un certain nombre d'orphelins aux bonnes mœurs et dans l'art de la pharmacie. »

de la corporation, et que les professeurs y ajoutaient chaque année, *à leurs dépens*, une distribution de prix et de médailles aux élèves qui s'étaient le plus distingués.

J'arrive au document que j'ai cité plus haut. C'est le procès-verbal de l'installation solennelle du Collége de pharmacie, qui eut lieu le 30 juin de la même année 1777, sous la présidence de M. Lenoir, conseiller d'État, lieutenant général de police, en présence du corps pharmaceutique, savoir : les prévôts, gardes, députés et les apothicaires de la cour.

Après la lecture de l'édit royal, le discours de M. Lenoir et la réponse de M. Trévez, premier prévôt, le Collége fut installé. Voici les noms des pharmaciens qui le composaient pour la première fois :

Prévôts : MM. Trévez, Brun, Simonnet, Becquerel, et les pharmaciens du roi : MM. Habert, Jomard, Forgeot, Guindre et Martin.

Députés, choisis par les maîtres : MM. Gillet, Richard, Vassou, Demoret, Pia, Bataille, Laborie, Tassard, Rouelle, Delacour, Charlard et Bayen.

Démonstrateurs : MM. Mitouard, Brongniart, Sage, Déyeux ; et pour la botanique : MM. Demachy, Valmont de Bomare, Buisson et Parmentier.

J'ai cru devoir rappeler cette liste, non-seulement parce qu'elle renferme les noms de ceux qui ont travaillé les premiers à la fondation de l'enseignement pharmaceutique, mais aussi parce que, après cent ans écoulés, plusieurs de ces noms figurent encore aujourd'hui dans les fastes de l'École et de la Société de pharmacie.

C'est dans cette situation que la révolution de 1789 trouva les choses établies et, loin de les renverser, elle n'y apporta aucun trouble ni aucun changement. Signalons ici un fait remarquable, c'est que le Collége de pharmacie est le seul établissement d'instruction publique qui ait traversé cette terrible époque sans être arrêté dans sa marche ni troublé dans ses travaux. Aucun des membres qui en faisaient partie ne se mêla à ce drame politique ni aux scènes cruelles qui l'accompagnèrent ; ce qui ne les empêcha pas de rendre au pays d'immenses services en perfectionnant les procédés de panification, la fabri-

cation du salpêtre, de la soude, l'analyse des substances alibiles, la salubrité publique, et même de concourir puissamment à la réforme chimique de la fin du même siècle, laquelle mit plus d'une fois à profit leurs travaux sans en indiquer la source : sort assez commun, du reste, aux matériaux isolés, destinés à fonder quelque grande théorie, qui, semblable à un fleuve immense, absorbe jusqu'au nom des affluents qui ont servi à le former et à le grossir.

Ajoutons qu'au même moment, la pharmacie militaire se rendait célèbre par ses efforts savants autant que patriotiques, alors que sous l'impulsion des Leroy, des Bayen, des Parmentier, elle préludait à son organisation modèle et à sa réputation devenue européenne, réputation que soutiennent aujourd'hui d'une manière si brillante tant d'éminents collègues dont je me vois entouré.

Les pharmaciens de Paris, à qui l'édit de 1777 « permettait » de continuer à faire des cours gratuits dans le local de la rue de l'Arbalète, ne tardèrent pas à se constituer en *Société libre*, afin d'échanger entre eux leurs observations scientifiques (1). Mais déjà les progrès rapides de la chimie renouvelée, imprimant à toutes les sciences physiques une nouvelle physionomie, donnaient à ces réunions un intérêt puissant et un certain éclat. Les séances se multiplièrent, — nous avons dit qu'elles ne furent jamais suspendues, — et l'on sentit bientôt le besoin d'en réunir les matériaux sous la forme de *Journal*. C'est ainsi qu'en 1797 commença la publication du recueil qui a pour titre : *Journal de la Société des pharmaciens de Paris*, rédigé par Fourcroy, Demachy, Vauquelin, Deyeux, Parmentier et Bouillon-Lagrange. Ce journal fut continué jusqu'à la fin de 1799, époque a laquelle il se fondit avec les *Annales de chimie*. Peu de temps après, le nombre toujours croissant des matériaux et la nécessité de leur donner plus de développement, firent sentir l'urgence de consacrer à la pharmacie un organe spécial ; c'est

(1) Cette Société compta jusqu'à cent vingt-trois membres effectifs, dix-sept associés et treize correspondants. Plus tard, elle renferma les savants, mais surtout les chimistes les plus distingués, parmi lesquels un grand nombre de membres de l'Institut.

ce qui amena la création du *Bulletin de pharmacie*, fondé en 1809 et rédigé par MM. Cadet Gassicourt, Boullay, Boudet Planche et Détouche.

L'apparition du *Bulletin*, depuis *Journal de pharmacie et de chimie*, est encore une de ces dates qui marquent un progrès notable dans les développements de l'art au XIXe siècle. Ce recueil, vous le savez, est aujourd'hui l'un de nos plus anciens journaux scientifiques. De l'aveu de nos confrères de l'étranger, il maintient hautement, depuis plus de soixante ans, la pharmacie française à la tête de la pharmacie européenne. Il est parvenu, à l'heure qu'il est, au dixième volume de la 4e série, et il y a huit jours à peine que nous avions encore le bonheur de posséder au milieu de nous le dernier de ses fondateurs, le vénérable M. Boullay, sur la tombe duquel plusieurs d'entre vous viennent de prononcer des paroles aussi éloquentes que sympathiques.

Je m'arrête, messieurs; ce n'est pas devant un pareil auditoire que j'ai besoin de rehausser l'importance, l'utilité, la dignité de la pharmacie. La pharmacie à qui, suivant les belles paroles de M. Dumas, « revient l'honneur d'avoir préparé de « loin la transformation de la chimie moderne, qui en a fondé « et perpétué l'enseignement, qui en a créé les méthodes expé« rimentales et les premiers appareils, qui lui a valu Scheele, « Vauquelin, Davy, Pelletier, Robiquet, et qui a eu l'insigne « honneur de donner à Lavoisier ses premières leçons. »

Ce que je viens de dire, messieurs, les faits que je viens de rappeler forment les premières pages de l'histoire de l'École supérieure et de la Société de pharmacie de Paris ici réunies. Ce sont là nos vraies archives, notre livre d'or, et il m'a paru à la fois intéressant et glorieux de retracer les circonstances qui, en moins d'un siècle, ont ainsi mérité à l'art pharmaceutique une place des plus signalées parmi les professions libérales et savantes. Ce que j'avais surtout à cœur de constater, c'est la ligne qui sépare aujourd'hui d'une manière si tranchée l'apothicaire du dernier siècle du pharmacien de nos jours; de montrer que si la pharmacie du moyen âge a eu ses phases d'obscurité et de malheur, notre art a eu, depuis sa renaissance, ses jours de prospérité et de gloire. N'était-ce pas signaler en même temps

les véritables causes morales qui l'ont relevée dans l'opinion publique et donné aux hommes qui l'exercent dignement le rang honorable qu'ils méritent dans la société du XIXe siècle.

Ne les voit-on pas en effet de toutes parts, tantôt dans une modeste sphère, siéger dans les comices agricoles, dans les Académies, les conseils d'hygiène et de salubrité, l'administration des hospices, les tribunaux de commerce, les conseils municipaux; tantôt au sein des grandes villes, figurer avec éclat dans les Sociétés savantes, les Facultés, les hautes écoles, les fonctions publiques les plus relevées, à l'Académie de médecine, à l'assistance publique, au Sénat, à l'Institut? l'Institut, qui n'a jamais renfermé de section de pharmacie, mais où les pharmaciens ont toujours pénétré comme les représentants-nés des sciences physiques et naturelles, et où figurent encore tant de noms illustres qui nous appartiennent à divers titres : MM. Dumas, Claude Bernard, Wurtz, Frémy, Balard, Péligot, Brogniart, Trécul, ainsi que le cher et éminent collègue qui préside aujourd'hui cette solennité (1)?

CHRONIQUE. — VARIÉTÉS.

— On annonce de Stockholm la publication de la septième édition de la *Pharmacopæa suecica*, imprimée à la typographie royale, en un beau volume in-8° de 276 pages. Publiée en latin, elle est accessible aux médecins et aux pharmaciens du monde entier. Le nombre des formules officinales y est beaucoup plus restreint que dans les dernières pharmacopées publiées en France, en Angleterre et même en Allemagne.

Rentrée des Facultés de Bordeaux. — A la rentrée des Facultés et des écoles qui a eu lieu à Bordeaux, le 15 novembre dernier, on a distribué les prix aux élèves en médecine et en pharmacie de l'École de médecine. Parmi les élèves en pharmacie, M. Émile Sentini, d'Agen (Lot-et-Garonne), a obtenu

(1) M. Bussy.

un prix, et M. Jean Bernède, de Portetz (Gironde), un accessit.

Empoisonnement par la nitro-glycérine.—On lit dans le *Medical record* qu'un garçon de restaurant ayant avalé par erreur un demi-verre à vin de nitro-glycérine. éprouva aussitôt de violents vomissements, qui rendirent inutile l'emploi d'un émétique. Une simple émulsion adoucissante et opiacée suffirent pour le rendre à la santé. Il souffrit seulement de mal de tête et perdit l'appétit pendant trois jours.

Suicide par la mort aux rats.—Le *Pharmaceutical Journal* rapporte dans chacun de ses numéros un certain nombre de cas de suicides et d'empoisonnements accidentels qui montrent que la loi anglaise n'est pas encore parvenue à diminuer les accidents de cette nature. Le numéro de septembre 1869 rapporte, outre un certain nombre de poursuites à l'occasion de la vente illicite ou irrégulière de substances vénéneuses, le suicide d'une petite fille de onze ans qui, ayant été réprimandée par sa mère pour avoir dérobé quelque argent, menaça de s'empoisonner et accomplit cette menace en avalant de la *mort aux rats*. Le pharmacien Austin déclara qu'il en avait délivré, en se conformant aux garanties (*caution*) exigées par l'usage. Le paquet renfermait de la strychnine; le verdict du jury déclara qu'il s'agissait d'un suicide accompli par suite d'un mouvement de folie.

Une femme du Lincolnshire a administré a un enfant de quelques semaines quatre gouttes de laudanum dans un peu d'eau, afin de calmer ses coliques, et son enfant est mort. Une seconde, dans le Northumberland, a causé la mort d'un autre enfant, en lui faisant manger de la ciguë aquatique. Une troisième, enfin, a éprouvé le même malheur, pour avoir administré au sien une forte dose de *Washington's cordial*, l'un de ces sédatifs vulgaires qui se vendent partout et dont on aura bien de la peine à déraciner la funeste popularité.

Empoisonnement par la strychnine. — Une enquête ayant été dirigée contre madame Charlotte Langsdorff pour avoir empoisonné son enfant, son mari et elle-même, on reconnut que cette dame était sous le coup d'une sorte d'alie-

nation mentale, et poursuivie par l'idée qu'elle allait tomber dans la misère. L'enfant était mort dans son berceau au milieu d'affreuses convulsions; le mari, qui était chimiste, et elle-même, après avoir éprouvé tous les symptômes de l'empoisonnement par la strychnine, finirent par recouvrer la santé. La procédure fut fort longue; l'analyse fut pratiquée par M. Letheby, qui reconnut évidemment la présence de la strychnine dans l'estomac de l'enfant. Un second expert, M. O'Malley, y retrouva les mêmes caractères; mais comme l'estomac contenait en même temps du lait, il émit l'opinion que le poison pouvait y être arrivé par l'intermédiaire de l'allaitement, attendu qu'il se rappelait le cas d'une mère qui, soumise à un traitement par la noix vomique, communiquait à son nourrisson tous les symptômes de l'empoisonnement par la strychnine, lesquels cessaient toutes les fois qu'elle suspendait son traitement. En conséquence, le jury a rendu en faveur de l'accusée un verdict d'acquittement. P. A. C.

Chaleur de l'étincelle de la bobine de Ruhmkorff; application à l'explosion des mines.

J'ai remarqué que la chaleur dégagée par l'étincelle se divise dans toute sa longueur, et que plus cette étincelle est petite, plus la chaleur est concentrée. Du papier n'est pas noirci avec de longues étincelles et se carbonise de suite avec l'étincelle courte. On pourrait dire que sur un point quelconque de la longueur de l'étincelle, la chaleur dégagée est en raison inverse de sa longueur.

Je n'ai pas remarqué que la chaleur fût plus forte à un point qu'à un autre.

Cette observation a son importance sous le rapport scientifique, mais elle trouve de plus une application immédiate dans l'inflammation de la poudre des mines pour l'industrie ou la guerre; il n'est nullement besoin de fusée de Statebam pour obtenir ce résultat, il suffit de rapprocher les deux fils induits de manière à obtenir une étincelle très-courte. J'ai maintes fois répété cette expérience, et l'inflammation de la poudre a tou-

jours été instantanée. Si, au contraire, on éloigne autant que possible les extrémités des fils de manière à ce que cependant l'étincelle puisse passer, l'explosion ne se fera pas, quelle que soit la durée de l'expérience. Cependant il ne serait pas prudent de s'y fier.

On peut encore se servir de ce procédé pour enflammer le grisou à mesure de sa production; plus l'étincelle sera ramassée sur elle-même, plus le mélange de gaz s'enflammera vite, et moins l'explosion sera dangereuse. DELAURIER. (*Cosmos.*)

Présence du fer dans le lait et son passage du sang dans cette sécrétion;

Par M. BRITIOW.

L'auteur a expérimenté sur une chèvre. Il a trouvé en moyenne dans le lait normal $0^{gr},1$ de fer sur 100. Cette proportion est assez constante et se rapproche de celle du lait de la femme. En administrant à la chèvre des doses croissantes de lactate de fer, depuis 1 gramme jusqu'à 3, on ne voit la proportion augmenter que quarante-huit heures après la première dose. La quantité de fer contenue dans le lait peut, dans ces conditions, dépasser le double de la proportion normale. On voit en même temps le poids du lait sécrété diminuer. Les analyses ont été faites avec le permanganate de potasse; leurs résultats peuvent avoir un intérêt thérapeutique. Ainsi les nourrissons anémiques seront soumis au régime d'un lait plus ferrugineux si l'on soumet la nourrice au traitement du fer. (*Soc. ch.*)

Sur la cause qui fait vieillir les vins; par M. BÉCHAMP, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier. — M. Béchamp a déjà publié, sous le même titre, une note qui contient les conclusions suivantes :

1° La cause qui fait vieillir les vins est une fermentation provoquée par des organismes qui succèdent au ferment alcoolique proprement dit.

2° Un vin peut contenir des productions organisées et ne pas tourner, ne pas se gâter.

3° Un vin vieillit et s'améliore par une influence analogue à celle qui peut le gâter; le vieillissement des vins et leurs altérations sont le résultat d'actes physiologiques du même ordre.

Ces propositions ayant été qualifiées de *téméraires* par M. Pasteur, M. Béchamp revient sur l'étude de la même question. On pourrait démontrer par le raisonnement que les choses doivent se passer comme il l'a dit; mais mieux vaut répéter l'expérience. A la suite de sa nouvelle étude, le savant professeur de Montpellier conclut comme il suit :

« M. Pasteur a nié que les dépôts des vins sains continssent des ferments figurés vivants; pour ce savant, les ferments qui font tourner le vin sont seuls doués de vie. J'ai dit, au contraire, que les uns et les autres sont vivants et capables d'agir physiologiquement, c'est-à-dire de produire les actes chimiques connus sous le nom de *fermentation.*

« Je suis convaincu que ce sont là les causes qui font vieillir les vins et occasionnent si rapidement certaines transformations, lorsqu'on y applique un degré de chaleur ne devant pas dépasser celui qui permet à ces êtres de vivre, mais qui exagère leur fonction ou la dirige dans un sens déterminé.

« Je crois que tout le secret de l'art de faire vieillir les vins et de les empêcher de se gâter consiste à favoriser la production des organismes bienfaisants. L'application d'un certain degré de chaleur, d'après les recherches de M. de Vergnette-Lamotte et de M. Pasteur, paraît être un des moyens à conseiller; l'autre, ainsi que cela résulte de recherches spéciales, consisterait à opérer, par la fermentation, la destruction la plus complète du sucre, les vins qui tournent étant surtout ceux qui peuvent fournir cette substance comme aliment aux ferments. »

REVUE MÉDICALE.

Perturbation de la respiration, de la circulation et surtout de la calorification à de grandes hauteurs sur le mont Blanc; note de M. Lortet, présentée par M. Milne Edwards. (Académie des sciences.)

Respiration. — Depuis Chamounix jusqu'au Grand-Plateau, de 1,050 à 3,932 mètres, les troubles de la respiration sont peu marqués chez tous ceux qui savent marcher dans les hautes montagnes, qui tiennent la tête baissée pour diminuer l'orifice des voies respiratoires, qui respirent par l'orifice nasal seulement, la bouche étant fermée, en ayant soin de sucer un petit corps inerte, tel qu'une noisette ou une pierre, ce qui augmente la sécrétion salivaire. De Chamounix au Grand-Plateau, le nombre des mouvements respiratoires est à peine modifié; nous trouvons 24 par minute, comme à Lyon et à Chamounix. Mais du Grand-Plateau aux Bosses-du-Dromadaire et de celles-ci au sommet, nous trouvons 36 mouvements par minute. La respiration est très-courte et très-gênée; il semble que les muscles pectoraux deviennent roides et que les côtes soient serrées dans un étau. Au sommet, après deux heures de repos, ces malaises disparaissent petit à petit. La respiration descend à 25 par minute, mais elle reste gênée, et l'anapnographe montre que la quantité d'air inspirée et expirée est beaucoup moindre que dans la plaine. Cet air étant soumis à une très-basse pression, la quantité d'oxygène mise dans un temps donné en contact avec le sang est nécessairement très-petite.

Circulation. —Pendant l'ascension, quoique la marche soit excessivement lente, la circulation est extrêmement accélérée. A Lyon, au repos et à jeun, le chiffre moyen de mes pulsations est de 64 par minute. En montant de Chamounix au sommet du mont Blanc, ce chiffre s'élève progressivement, suivant les altitudes, à 80, 108, 116, 128, 136, et enfin, en montant la

dernière arête qui conduit des Bosses au sommet, à 160 et plus par minute. Ces arêtes, il est vrai, sont excessivement roides, elles ont de 45 à 50 degrés d'inclinaison, mais la lenteur de la marche est extrême; on ne fait guère plus de 32 pas par minute et souvent moins. Le pouls est fébrile, rapide et misérable. On sent que l'artère est presque vide. Aussi la moindre pression arrête le courant sanguin dans le vaisseau. Le sang doit passer avec une grande rapidité dans les poumons, rapidité qui est une cause de plus de la mauvaise oxygénation qu'il subit déjà à cause de la raréfaction de l'air. A partir de 4,500 mètres, les veines des mains, des avant-bras et des tempes se gonflent, et tout le monde, y compris les guides, ressent une lourdeur de tête et une somnolence souvent très-pénible, due évidemment à une stase veineuse et à un défaut d'oxygénation du sang. Même après deux heures d'un repos complet et à jeun, le pouls reste toujours entre 90 et 108. Le sphygmographe appliqué au poignet après une heure de repos, montre une tension extrêmement faible et un dicrotisme des plus prononcés. D'après M. Marey, ce défaut de tension doit tenir à ce que, par suite du mouvement musculaire, l'écoulement du sang se fait plus rapidement à travers les petits vaisseaux.

Lorsque le sphygmographe est appliqué sur des sujets atteints du mal de montagne, on a des courbes qui ressemblent tout à fait à celles qu'on obtient dans les cas d'algidité. Le pouls est si misérable que le ressort de l'instrument est à peine soulevé. Cela seul indiquerait déjà un refroidissement général du corps.

Température intérieure du corps. — A jeun et exactement dans les mêmes conditions, pendant la marche, la décroissance de la température intérieure du corps est très-remarquable et est proportionnelle à l'altitude à laquelle on se trouve.

On peut constater que, pendant les efforts musculaires de l'ascension, la température intérieure du corps peut baisser, lorsqu'on s'élève de 1,050 à 4,810 mètres, de 4 et de 6 degrés, en négligeant les fractions, abaissement énorme pour les mammifères!

Les malaises connus sous le nom de *mal de montagne*, qui ont atteint avec une grande intensité deux de mes compagnons, sont dus surtout à ce refroidissement considérable du corps

et probablement aussi à une viciation du sang par l'acide carbonique. Quand on est en état de digestion, le refroidissement devient presque nul ; c'est ce qui explique l'habitude qu'ont les guides de faire manger toutes les deux heures environ. Malheureusement, à partir de 4,500 mètres, l'inappétence devient ordinairement telle qu'il est le plus souvent impossible d'avaler quelques bouchées de nourriture.

Les sécrétions ne m'ont rien offert de particulier. Les urines ne contiennent ni sucre ni albumine, mais elles sont notablement diminuées. (*Académie des sciences.*)

VIGLA.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'amalgame d'ammonium; par M. H. LANDOLT (1). — Les chimistes qui ont étudié la nature de l'amalgame d'ammonium sont en désaccord à l'égard de sa composition. D'après Davy, cette singulière substance donne en se détruisant 1 vol. d'hydrogène et 2 vol. d'ammoniaque ; pour 100 parties de mercure elle renferme 0,0239 d'ammonium. Gay-Lussac de Thénard ont vu au contraire que sa composition varie avec son origine : préparée par électrolyse, elle forme en se détruisant 23 vol. d'hydrogène et 28 d'ammoniaque, tandis qu'elle fournit 1 vol. d'hydrogène et 2 1/2 vol. d'ammoniaque lorsqu'elle a été obtenue au moyen des amalgames alcalins; de plus, les mêmes auteurs ont constaté que la proportion d'ammonium combiné au mercure varie entre des limites assez éloignées.

M. Landolt a étudié de nouveau ce sujet, mais en se servant uniquement d'amalgame d'ammonium obtenu par voie électrolytique, celui que l'on prépare au moyen des métaux alcalins retenant toujours une petite quantité de ceux-ci qui vient dès lors altérer les résultats.

---

(1) *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. suppl. VI, p. 346.

Dans deux dosages il a trouvé pour un vol. d'hydrogène, 2,15 et 2,4 vol. d'ammoniaque. Une petite erreur en plus doit exister pour l'ammoniaque, une très-faible proportion d'hydrogène s'échappant au commencement des expériences. Une série de six déterminations a donné pour 100 parties de mercure de 0,054 à 0.090 d'ammonium. D'après l'auteur, le dosage le plus élevé serait le plus voisin de la vérité. La proportion d'ammonium semble augmenter à mesure que la température diminue. Un caractère permet de reconnaître que le mercure est saturé d'ammonium : il est alors écumeux et coloré en vert sombre.

L'auteur à constaté que l'amalgame d'ammonium n'agit pas sur les solutions métalliques de la même manière que les amalgames alcalins dont on le rapproche ; il ne donne lieu à aucun phénomène de réduction.

Dosage du chrome à l'état de chromate de baryte; par M. H. PEARSON (1). — L'oxyde de chrome, comme l'a montré M. F. Storer, soumis à l'action d'un mélange d'acide nitrique et de chlorate de potasse, se transforme rapidement en acide chromique. L'oxyde de chrome fortement calciné et le fer chromé lui-même peuvent être ainsi oxydés et transformés en composés solubles plus promptement que par la fusion. Dans les liqueurs on peut doser très-exactement l'acide chromique à l'état de chromate de baryte; seulement, comme ce sel n'est pas complétement insoluble dans l'eau, les lavages doivent être effectués avec une liqueur qui ne le dissolve pas, une solution d'acétate d'ammoniaque, par exemple. Pour opérer le dosage, il suffit donc de traiter la matière pulverisée par l'acide nitrique, d'ajouter à plusieurs reprises du chlorate, de dissoudre dans l'eau, de neutraliser par l'ammoniaque, de filtrer, d'aciduler par l'acide acétique et enfin de précipiter la liqueur refroidie par un excès de chlorure de baryum. Le précipité ne doit être recueilli qu'après douze heures de repos (2).

---

(1) *Zeitschrift für Chemie*, 1869, p. 661.

(2) Ce procédé ne peut être appliqué sans modification qu'aux substances qui ne renferment pas de soufre. E. J.

Combinaison d'éthylène et d'acide azotique; par M. A. Kékulé (1). — Si, à la température ordinaire, on fait passer un courant d'éthylène dans de l'acide azotique monohydraté, ce gaz se trouve presque entièrement brûlé. Il n'en est plus de même lorsqu'on refroidit suffisamment le liquide : il se forme alors une matière oléagineuse que l'on purifie par des lavages à l'eau et au carbonate de soude, puis par une distillation dans de la vapeur d'eau, et que l'on sèche enfin sur du chlorure de calcium. Cette substance se forme plus abondamment encore lorsqu'à l'acide azotique concentré on substitue un mélange de cet acide avec de l'acide sulfurique.

Le liquide en question n'est pas un dérivé nitré : les réducteurs ne le tranforment pas en une ammoniaque composée. Sa composition correspond à la formule $C^4H^4Az^2O^{10}$. Il est incolore et doué d'une odeur forte et piquante; sa densité est 1,472. Il se décompose à la distillation, même dans la vapeur d'eau, en donnant des composés oxygénés de l'azote et des dérivés de l'oxydation de l'éthylène. En présence des alcalis, une oxydation de l'éthylène se produit encore et l'on a de l'acide glycolique. Enfin, avec les agents de réduction, l'acide iodhydrique, par exemple, le composé en question se transforme en glycol.

Sur un nouveau composé analogue à la tyrosine; par M. R. Theile (2). — Ce composé s'obtient en faisant digérer pendant quinze jours 150 grammes de vitelline avec 100 grammes de potasse dissoute dans de l'eau : il se précipite à l'état cristallin et mélangé à du phosphate terreux. On le sépare en le dissolvant soit dans de l'eau bouillante, soit dans l'alcool absolu, soit encore dans l'éther. Sa formule, est d'après l'auteur, $C^{10}H^{16}AzO^8$. Il est fusible et volatilisable sous forme de flocons blancs. Les alcalis ne précipitent pas sa solution aqueuse et donnent avec lui des composés cristallisables. Il en est de même de l'acide chlorhydrique.

Avec l'acide nitrique concentré il forme, à ce qu'il semble,

(1) *Deutsche chemische Gesellschafft*, 1869, p. 279.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 352.

un dérivé nitré. Les caractères généraux de cette substance la rapprochent de quelques composés encore peu connus qui ont été décrits récemment.

Préparation de l'oxyde d'antimoine; par M. W. LINDNER (1). — On peut éviter le dégagement de l'hydrogène sulfuré, dans la transformation du sulfure d'antimoine en oxyde. Il suffit pour cela de faire bouillir le sulfure pulvérisé avec une solution de perchlorure de fer additionné d'acide chlorhydrique : le métal se transforme rapidement en chlorure sans dégagement de gaz sulfhydriqne, tandis que tout le soufre se sépare. La liqueur limpide donne, par addition d'eau, un précipité d'oxychlorure d'antimoine que l'on peut transformer ensuite en oxyde d'antimoine par l'action de la soude.

Préparation de l'indium; par M. BOETTGER (2). — On sait que MM. Reich et Richter ont découvert en 1863 dans divers minéraux de Freyberg un métal nouveau voisin du cadmium. L'auteur indique pour l'extraction de ce métal, encore extrêment rare, le procédé suivant qui est relativement simple.

L'indium existe en quantité notable dans le zinc provenant de certaines blendes de Freyberg. Il reste dans les boues noires que l'on obtient en dissolvant ce zinc dans l'acide chlorhydrique. Pour l'isoler, on oxyde ces boues en les mouillant avec de l'acide nitrique ordinaire et en les chauffant tant que la masse dégage des vapeurs nitreuses : on obtient ainsi un mélange de nitrates que l'on transforme en sulfates par un traitement à l'acide sulfurique concentré. La solution aqueuse du produit, traitée par l'acide sulfhydrique, est débarrassée d'une partie des métaux qui la souillent, mais elle retient l'indium;

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 442.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 463.

il ne reste plus qu'à la filtrer et à précipiter ce dernier métal par l'ammoniaque.

L'oxyde d'indium obtenu est souillé surtout par de l'oxyde de fer. On le redissout dans l'acide sulfurique, on filtre et l'on plonge dans la liqueur des lames de zinc pur qui précipitent l'indium sous forme spongieuse, tandis que le fer reste en solution. Un second traitement semblable le donne tout à fait pur.

Sur la bétaïne, alcaloïde nouveau contenu dans le suc de betterave; par M. C. SCHEIBLER (1). — En 1866, l'auteur a découvert dans la betterave (*beta vulgaris*) un alcaloïde organique nouveau dont il fait connaître actuellement les principales propriétés.

Pour extraire cet alcali du jus de betterave, on acidule celui-ci avec de l'acide chlorhydrique et on le précipite par le phosphotungstate de soude employé d'abord en quantité insuffisante : le dépôt qui se forme renferme, avec une petite quantité de bétaïne, la matière colorante, l'albumine, etc. On le sépare par filtration, puis, après avoir ajouté une quantité suffisante de réactif, on laisse au repos le mélange. Après une semaine environ, on trouve les parois du vase couvertes de cristaux de phosphotungtate de bétaïne. On les lave à l'eau froide et on les met en digestion avec un lait de chaux. La bétaïne mise en liberté reste en solution, tandis que du phosphotungtate de chaux se sépare. On filtre, on sépare la chaux restée en solution par un courant de gaz carbonique, on filtre de nouveau, enfin on évapore la liqueur. L'alcali ainsi obtenu est mis en solution dans l'alcool et décoloré par le noir animal : il se sépare dans ce liquide sous forme de gros cristaux brillants.

En raison de sa très-grande solubilité dans l'eau, la bétaïne se concentre dans les mélasses de betteraves qui peuvent, après

---

(1) *Deutsche chemische Gesellschafft*, 1869, p. 292.

avoir été dissoutes dans deux fois leur volume d'eau, la fournir par le traitement qui vient d'être indiqué.

Quant au réactif, le phosphotungstate de soude, l'auteur l'obtient en dissolvant du tungstate de soude dans de l'acide phosphorique, ajoutant de l'acide chlorhydrique et filtrant.

Les cristaux de bétaïne déposés dans l'alcool renferment de l'eau de cristallisation; ils correspondent à la formule $C^{10}H^{11}AzO^{4}+H^{2}O^{2}$ ou à une formule multiple, peut être $C^{30}H^{33}Az^{3}O^{12}+3H^{2}O^{2}$. A 100 degrés, ils perdent leur eau de cristallisation, s'effleurissent et ont alors la composition exprimée par la formule $C^{10}H^{11}AzO^{4}$ ou $C^{30}H^{33}Az^{3}O^{12}$. A la température ordinaire ils sont déliquescents. Ils se dissolvent dans l'eau avec une grande rapidité : à 25 degrés, une solution saturée contient 61,8 p. 100 d'alcali supposé anhydre. Cette solution n'a pas d'action sur la lumière polarisée. La chaleur décompose la bétaïne en donnant, entre autres produits, du charbon et de la triméthylamine.

Cet alcaloïde forme avec les acides des sels très-bien définis. Le chlorhydrate, le sulfate et l'azotate sont cristallisés. L'auteur a obtenu aussi un chloroaurate et deux chloroplatinates, ces derniers ne différant entre eux que par de l'eau de cristallisation; il a préparé aussi quelques chlorures doubles avec le mercure, le zinc et le cadmium.

La potasse attaque la bétaïne à l'ébullition. Il se dégage de la triméthylamine tandis que la liqueur retient un alcali nouveau dont la composition correspondrait à la formule $C^{16}H^{17}AzO^{10}$. L'auteur représente cette réaction par la relation suivante :

$$\underset{\text{Bétaïne.}}{C^{30}H^{33}Az^{3}O^{12}} + H^{2}O^{2} = \underset{\text{Alcaloïde nouveau.}}{C^{16}H^{17}AzO^{10}} + \underset{\text{Triméthylamine.}}{2C^{6}H^{9}Az} + C^{2}O^{4}.$$

Par sa composition, la bétaïne se rapproche d'un certain nombre de corps actuellement connus et surtout d'une base nouvellement décrite par M. Liebreich, l'oxynévrine. Toutefois M. Scheibler la regarde comme différente de cette dernière.

JUNGFLEISCH.

Recherches sur l'acide azoteux;

Par M. E. Frémy.

La chimie minérale, trop délaissée aujourd'hui, offre cependant encore aux chimistes des sujets de recherches nombreux et intéressants. Les questions de chimie élémentaire, que l'on croit épuisées, peuvent presque toujours être reprises utilement, et le corps qui paraît le mieux étudié présente souvent de grandes lacunes dans son histoire.

Ces considérations s'appliquent à plusieurs acides minéraux, et particulièrement à l'acide azoteux, qui, par la mobilité de ses éléments, se prête, comme les substances organiques, aux réactions les plus variées.

Déjà, dans mes recherches sur les acides sulfazotés, j'ai démontré le parti que l'on pouvait tirer de l'acide azoteux pour produire toute une classe nouvelle d'acides doubles.

Dans cette communication, je me propose d'étudier de nouveau cet acide, qui intervient dans un grand nombre de phénomènes chimiques et qui joue un rôle si considérable dans la fabrication, encore obscure, de l'acide sulfurique.

L'acide azoteux présente trois caractères qui le recommandent à l'attention des chimistes:

1° L'eau le dédouble en acide azotique et en deutoxyde d'azote;

2° Il agit comme réducteur ou comme oxydant dans plusieurs réactions;

3° Il peut être lui-même décomposé sous l'influence des corps hydrogénés et se modifier par substitution.

C'est l'étude de ces trois phénomènes qui m'a particulièrement occupé dans ce travail; je parlerai d'abord de l'action de l'eau sur l'acide azoteux.

On admet généralement que cet acide se dédouble dès qu'il arrive au contact de l'eau; cette décomposition est représentée par la formule suivante:

$$3AzO^3 + HO = AzO^5, HO + 2AzO^2.$$

C'est elle qui, dans la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique, permet d'expliquer la régénération de l'acide azotique.

Pour étudier ce curieux dédoublement, je me suis placé dans deux conditions différentes. J'ai fait arriver, dans une première série d'essais, une petite quantité d'eau dans un grand excès d'acide azoteux; dans d'autres expériences, l'acide azoteux se rendait au contraire lentement dans un excès d'eau: les phénomènes ont varié avec les quantités d'eau que j'employais.

Lorsqu'une faible proportion d'eau vient réagir sur un excès soit d'acide azoteux pur, soit d'acide hypoazotique, Az^2O^8, soit d'acide azotosulfurique, $2SO^3,AzO^3,HO$, j'ai constaté qu'il se forme de l'acide azotique et qu'il ne se dégage que du deutoxyde d'azote. Pour vérifier ce fait, j'ai produit ainsi plus de 20 litres de deutoxyde d'azote qui a été absorbé par le sulfate de protoxyde de fer sans laisser de résidu; il était donc absolument pur.

Les phénomènes ne sont plus les mêmes lorsqu'on fait arriver dans un grand excès d'eau froide de l'acide azoteux pur, ou les combinaisons de cet acide avec les acides azotique et sulfurique. J'ai constaté alors un fait qui m'a surpris, parce qu'il est en contradiction avec ce que l'on professe d'habitude: c'est que l'acide azoteux, soit pur, soit en combinaison avec d'autres acides, peut se dissoudre dans l'eau sans éprouver de décomposition.

Une pareille dissolution, qui, pour d'autres corps, n'aurait aucune importance, est au contraire très-intéressante lorsqu'il s'agit de l'acide azoteux; on sait en effet combien il est difficile d'étudier cet acide à l'état de vapeur; sa dissolution dans l'eau m'a permis de constater sur ce corps plusieurs propriétés nouvelles.

La dissolution d'acide azoteux est beaucoup plus stable qu'on ne pourrait le croire: elle se conserve pendant plusieurs jours à la température ordinaire; l'ébullition la décompose en produisant de l'acide azotique et du deutoxyde d'azote; même dans ces conditions, la décomposition de l'acide azoteux n'est pas instantanée.

L'eau froide dissout également, sans décomposition immé-

diate, les combinaisons de l'acide azoteux avec les acides sulfurique et azotique. Ces liqueurs permettent même de faire toutes les expériences que l'on pourrait exécuter avec la dissolution d'acide azoteux, car elles sont beaucoup plus stables qu'elle.

Les corps divisés agissent d'une manière remarquable sur la dissolution d'acide azoteux. Lorsqu'on introduit dans ce liquide des substances pulvérulentes qui ne peuvent agir que par leur présence, telles que du sable, du plâtre et surtout du charbon, l'acide azoteux se dédouble immédiatement en dégageant du deutoxyde d'azote et en produisant de l'acide azotique.

J'ai dit que la seconde propriété intéressante de l'acide azoteux était son pouvoir réducteur; sous ce rapport, il peut être en quelque sorte assimilé à l'acide sulfureux.

Dans mon mémoire sur l'osmium, j'avais déjà employé avec avantage les azotites pour réduire les osmiates et produire, à l'état cristallisé, les nouveaux sels que j'ai décrits sous le nom d'*osmites*.

Cette puissance de réduction appartient aussi à l'acide azoteux; la dissolution dans l'eau décompose à froid le permanganate de potasse et réduit immédiatement le chlorure d'or.

Une liqueur titrée de permanganate de potasse m'a servi souvent pour déterminer la quantité d'acide azoteux libre qui se trouve dans une liqueur, ou celle qui est engagée en combinaison avec l'acide sulfurique dans l'acide azotosulfurique.

L'acide azoteux agit sur l'acide sulfhydrique comme l'acide sulfureux; il le décompose immédiatement en précipitant du soufre.

Il déplace le brome et l'iode des bromures et des iodures, en oxydant les métaux et en donnant d'abord à ces sels une réaction alcaline, comme M. Cloëz l'a prouvé: la dissolution très-étendue d'acide azoteux exerce donc absolument la même réaction que l'ozone sur les papiers ozonométriques.

De toutes les propriétés de l'acide azoteux, les plus intéressantes sont celles que l'on observe dans la réaction de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sur cet acide.

Lorsque l'acide sulfureux réagit à froid sur l'acide azoteux,

il se forme d'abord quelques-uns de ces acides doubles que j'ai décrits dans mes recherches sur les sels sulfazotés.

Ces acides ne résistent pas à l'action de la chaleur; aussi lorsqu'on fait agir, à chaud, l'acide sulfureux sur l'acide azoteux, obtient-on les produits de dédoublement des acides sulf azotés, c'est-à-dire de l'ammoniaque, du deutoxyde d'azote et même du protoxyde d'azote.

Si l'on fait passer à froid de l'acide sulfureux dans de l'acide azotosulfurique, tel que celui qui se produit dans la colonne de Gay-Lussac, c'est du deutoxyde d'azote pur qui se dégage.

Mais lorsqu'on mélange deux dissolutions d'acide sulfureux et d'acide azoteux et qu'on chauffe légèrement la liqueur, on obtient alors du protoxyde d'azote.

En présence de ces deux faits importants, l'action de l'acide sulfureux qui décompose l'acide azotosulfureux et qui en dégage du deutoxyde d'azote, et la transformation de l'acide azoteux en protoxyde d'azote sous l'influence de l'acide sulfureux, il m'est impossible de ne pas faire ressortir ici tout l'intérêt que présentent ces observations au point de vue de la production industrielle de l'acide sulfurique.

On sait que, théoriquement, dans la fabrication de l'acide sulfurique, le composé nitreux agissant sur l'air et sur l'eau devrait se régénérer toujours.

Mais la pratique ne confirme pas les indications de la théorie; on est loin de régénérer en grand tout l'acide azotique que l'on a employé, et c'est par des sommes considérables qu'il faut représenter les quantités de composés nitreux qui sont perdues.

Les causes de cette perte sont à peu près inconnues; les réactions de l'acide azoteux que je viens de signaler me paraissent de nature à les faire connaître et permettront peut-être de les éviter.

En m'appuyant sur les faits qui précèdent, je n'hésite pas à dire que c'est l'acide sulfureux en excès qui est la cause principale de la perte du composé nitreux dans la fabrication de l'acide sulfurique; c'est lui qui, en traversant la colonne de Gay-Lussac, décompose l'acide azotosulfurique qui s'y trouve et en dégage du deutoxyde d'azote, qui est absolument perdu pour la fabrication; c'est encore lui qui décompose à chaud le

composé nitreux et le change en protoxyde d'azote, qui ne peut plus être utilisé dans les chambres de plomb.

Il faut encore ajouter que l'acide azoteux n'est pas le seul composé nitreux qui soit transformé en protoxyde d'azote par l'action de l'acide sulfureux : j'ai reconnu que l'acide azotique lui-même est ramené facilement à l'état de protoxyde d'azote, lorsqu'on le chauffe avec une quantité suffisante d'acide sulfureux.

En me résumant sur ce point, je dirai donc que l'excès d'acide sulfureux dans les chambres et l'échauffement exagéré des gaz, sont les causes véritables de la consommation inutile des composés nitreux dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Les considérations théoriques que je viens de présenter sont du reste confirmées par les observations industrielles. Des fabricants attentifs ont souvent signalé la présence du protoxyde d'azote dans les chambres de plomb.

Si l'action de l'acide sulfureux sur l'acide azoteux m'a conduit à des conséquences qui intéressent la chimie industrielle, la décomposition de l'acide azoteux par l'hydrogène me permettera d'établir plusieurs faits qui me paraissent présenter, au point de vue de la théorie, une importance incontestable.

Pour apprécier les proportions d'acide azoteux contenu dans une liqueur, j'ai souvent eu recours à la réduction de cet acide par l'hydrogène, que j'aurais appelé *naissant*, avant le Mémoire si intéressant que notre savant confrère M. H. Sainte-Claire Deville a lu dans la dernière séance de l'Académie.

J'oxyde l'acide azoteux par le permanganate de potasse, et ensuite je transforme par l'hydrogène l'acide azotique en ammoniaque, que je dose au moyen de l'acide sulfurique titré.

Pour arriver à des déterminations exactes, j'ai dû examiner toutes les circonstances qui accompagnent cette réduction. Dans le cours de cette étude, j'ai observé un fait que je crois important.

Lorsque l'acide azotique est soumis à l'action de l'hydrogène, il se transforme d'abord en acide azoteux, comme M. Terreil l'a constaté, puis en ammoniaque. Mais ces deux corps ne sont pas les seuls qui se forment dans la réaction ; il s'en produit un troisième, que j'ai reconnu à l'influence qu'il exerce sur le permanganate de potasse.

Les azotites alcalins n'agissent pas sur ce réactif, tandis que le nouveau corps décompose le permanganate de potasse, même en présence d'un grand excès d'alcali.

C'est ce caractère, en apparence peu important, qui m'a guidé cependant dans les recherches difficiles dont je vais faire connaître les résultats.

J'ai pensé que le nouveau corps devait être produit par l'action des réducteurs sur l'acide azoteux ou sur les azotites; j'ai donc soumis ces deux composés à l'influence de tous les agents de réduction que nous connaissons, tels que l'hydrogène, l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, les sulfures, les métaux alcalins, le zinc, l'aluminium, le magnésium, etc. Presque tous ces corps, en agissant sur l'acide azoteux ou sur les azotites, ont produit le composé que je cherchais, mais toujours en quantité trop faible pour en faire même une étude superficielle.

Après bien des essais infructueux, je suis arrivé enfin à trouver une réaction très-simple qui m'a permis de produire en quantité notable le corps que je n'avais fait qu'entrevoir jusqu'alors: je veux parler ici de la décomposition des azotites par l'amalgame de sodium.

Pour éviter toute influence des corps étrangers, je prépare d'abord l'azotite de potasse en calcinant du nitre dans une capsule de platine, je le fais dissoudre dans l'eau et je soumets à l'action de l'amalgame de sodium: j'ai opéré également sur l'azotite de soude que l'on peut obtenir très-pur, car il cristallise avec une grande facilité.

Dans ce cas, l'azotite est réduit, et j'obtiens alors facilement le corps que j'avais produit dans d'autres réactions et qui se reconnaît aux caractères suivants:

Il possède un pouvoir réactif très-énergique; il décompose immédiatement et à froid les sels d'or, d'argent, de mercure et de cuivre; les trois premiers sels laissent précipiter les métaux purs; le sel de cuivre produit de l'hydrate de protoxyde; il décolore le permanganate de potasse, même en présence d'un excès d'alcali, ce que ne fait pas un azotite; il peut être évaporé à sec dans le vide sans se décomposer, il résiste pendant longtemps à l'action de l'eau bouillante; l'acide acétique ne le détruit pas, mais il est décomposé par les acides éner-

giques ; dès qu'on le chauffe avec un excès d'alcali, il dégage de l'ammoniaque et perd immédiatement ses propriétés réductives : dans cette décomposition, il se dégage en même temps du protoxyde d'azote.

Quelle est la nature d'un pareil corps, qui se forme dans l'action de l'hydrogène sur les azotites et qui est un réducteur plus énergique que l'acide azoteux?

Doit-on le considérer comme une sorte de corps amide, comme un acide azoteux hydrogéné, ou comme un acide moins oxygéné que l'acide azoteux?

On comprend que je n'oserai me prononcer sur un fait aussi important que lorsqu'il me sera possible de produire le nouveau corps à l'état de pureté et en quantité suffisante pour en faire une étude complète.

Ce qui, du reste, augmente à mes yeux l'intérêt de la question que je traite devant l'Académie, c'est que l'acide azoteux n'est pas le seul acide qui puisse produire un composé réducteur par l'action de l'amalgame de sodium : cette propriété s'étend aux acides de la même classe. Je me trouve donc probablement en présence d'un nouveau groupe de composés chimiques.

J'ai reconnu, en effet, qu'en soumettant l'acide arsénieux ou les arsénites à l'influence de l'amalgame de sodium, on obtient un corps réducteur aussi actif que celui qui dérive de l'acide azoteux, mais qui est encore moins stable.

Il réduit à froid le permanganate de potasse, les sels d'or, d'argent, de mercure et de cuivre. Il se dissout dans l'eau ; sa dissolution est incolore, mais elle se décompose spontanément en devenant d'abord brune et en laissant déposer de l'hydrure d'arsenic.

Dès que l'hydrure arsenical s'est précipité, la liqueur a perdu tout pouvoir réductif, comme le composé azoté lorsqu'il a dégagé de l'ammoniaque.

Ces deux composés azotés et arsenicaux me paraissent donc être absolument de même nature : le but principal de cette communication était de faire connaître leur mode de production et leurs caractères.

Je présenterai prochainement à l'Académie la suite de ces études, dans lesquelles je suis aidé avec beaucoup de zèle et d'intelligence par un jeune chimiste, M. Maudet.

Action de l'étincelle électrique sur les mélanges gazeux;

Par M. Berthelot.

1. L'étincelle sur son trajet développe à la fois une température excessive et des effets électrolytiques: de là résultent divers phénomènes chimiques, tels que la décomposition totale ou partielle de tous les corps composés, la formation partielle de quelques-uns (acétylène, acide cyanhydrique, bioxyde d'azote), la transformation isomérique permanente (oxygène) ou momentanée (carbone? azote?) de certains corps simples.

2. Chaque étincelle ne transforme sur son trajet qu'une petite quantité de matière; mais les effets s'accumulent sous l'influence d'une série prolongée d'étincelles, de telle sorte que, si aucune complication n'intervient, le système tend vers un état final déterminé, qui est précisément l'état d'équilibre développé sur le trajet même de l'étincelle.

3. Tantôt cet état répond à une réaction unique, telle que l'élimination totale de l'un des composants primitifs: c'est ainsi que le cyanogène et les hydrures métalliques sont complétement décomposés. De même l'oxyde de carbone ou l'hydrogène, en présence d'un grand excès d'oxygène, se combinent entièrement. La réaction qui s'accomplit ainsi jusqu'au bout est toujours une réaction exothermique.

4. Tantôt l'état final résulte de deux réactions contraires, qui se limitent l'une l'autre: ce qui arrive pour les mélanges binaires d'acétylène et d'hydrogène, et pour les mélanges plus complexes d'acétylène, d'azote, d'hydrogène et d'acide cyanhydrique; ou bien encore d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'hydrogène et de vapeur d'eau. Sans revenir sur les considérations développées plus haut à l'occasion de cette dernière réaction, je ferai observer que l'une des deux réactions contraires que nous envisageons dégage en général de la chaleur, tandis que l'autre action, qui est souvent une combinaison (acétylène, acide cyanhydrique), absorbe de la cha-

leur (1) : le travail nécessaire pour accomplir celle-ci est continuellement fourni par l'étincelle.

5. Mais il peut arriver que l'une des actions chimiques provoquée par l'étincelle le soit également par une simple élévation de température. Or l'étincelle agit de deux manières : sur son trajet même, elle développe un certain équilibre chimique; mais elle élève en même temps la température des portions voisines de son trajet. Si l'élévation de température est suffisante, elle pourra provoquer par elle-même une nouvelle réaction dans lesdites portions. Admettons maintenant que cette réaction dégage une grande quantité de chaleur et qu'elle se produise dans un temps très-court, elle élèvera à son tour la température des régions environnantes : à un certain degré, l'action se propagera de proche en proche et deviendra explosive. Une seule étincelle développera de tels effets, et ses effets chimiques directs, produits sur une très-petite quantité de matière, s'effaceront devant les effets secondaires, produits par l'élévation de température qu'elle a provoquée autour d'elle.

On conçoit d'ailleurs que la présence d'un grand excès de l'un des composants, ou bien encore celle d'un gaz inerte, puisse empêcher le mélange d'être porté jusqu'à la température de combinaison par les réactions exercées au voisinage de l'étincelle. Le mélange cesse alors d'être explosif sous l'influence d'une seule étincelle. Mais sous l'influence d'une série prolongée d'étincelles, on voit apparaître l'action propre de l'étincelle. Si cette action détermine une décomposition, comme il arrive avec l'acide carbonique ou la vapeur d'eau, la proportion des gaz décomposés ira sans cesse en croissant, et jusqu'à reconstituer un mélange explosif; mais, avant que ce terme soit atteint pour la masse entière, il arrive en général qu'il se trouve réalisé au voisinage du trajet de l'étincelle, par suite du mélange immédiat des gaz formés à l'instant même

(1) Les systèmes formés d'acide carbonique, de vapeur d'eau, d'oxyde de carbone et d'hydrogène n'échappent pas à cette relation. En effet la transformation de l'oxyde de carbone en acide carbonique dégage 10,000 calories de plus que la transformation inverse de l'hydrogène en *gaz aqueux*.

avec ceux qui résultent des étincelles antérieures. De là une combinaison partielle, irrégulière, variable avec l'intensité des étincelles.

Tels sont les divers phénomènes que l'étincelle électrique provoque dans les mélanges gazeux.

Sur deux produits de l'agaric blanc;

Par M. G. Fleury, pharmacien-major.

Ayant entrepris depuis plus d'une année l'analyse du champignon du mélèze (*boletus laricis*), j'attendais d'avoir terminé ces recherches avant d'en publier l'ensemble, lorsque j'ai appris que M. Schroff, de Vienne, s'occupait du même sujet; cette circonstance me détermine à faire connaître les résultats auxquels l'expérience m'a conduit en premier lieu. M. Oberlin, qui avait déjà fait des essais dans le but d'isoler la résine d'agaric, a bien voulu m'aider au début de ce travail de son expérience et de ses conseils, et je lui en témoigne ici toute ma gratitude.

Le champignon pulvérisé et desséché a été traité par l'éther rigoureusement pur et anhydre dans un appareil à déplacement continu jusqu'à épuisement à peu près complet; l'opération est fort longue et les liqueurs passent incolores longtemps avant la fin. On obtient comme produit un liquide rouge rubis, d'une grande puissance colorante, au fond duquel est un dépôt blanchâtre, gélatiniforme. L'évaporation de la masse totale a fourni un résidu solide égal à 57,87 pour 100 du poids de la poudre. Cette matière paraît composée à peu près uniquement de deux substances; je nommerai l'une *résine d'agaric blanc*, l'autre *acide agaricique*.

On a épuisé pour séparer facilement ces deux corps la liste des dissolvants connus; l'éther pur est encore celui qui les dissout le plus inégalement. Néanmoins son emploi présente de telles difficultés que désormais nous aurons recours à la distillation en présence de l'alcool pour opérer cette séparation.

Résine d'agaric.— C'est une matière rouge brun quand elle

est en masse, blonde à l'état pulvérulent, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther auquel elle donne une viscosité extrême. Elle est aussi très-soluble dans l'alcool absolu, moins dans l'alcool à 70°, soluble dans l'alcool méthylique, le chloroforme, l'acide acétique; insoluble dans la benzine et le sulfure de carbone. Les dissolvants ne fournissent jamais de cristaux, mais des globules sphériques; abandonnée pendant huit mois au contact de l'alcool à 60°, elle est restée jaune et amorphe. Son point de fusion déterminée à l'aide du thermomètre métastatique est situé à 89°,7. L'ammoniaque et la potasse étendues dissolvent facilement cette résine et les liqueurs très-colorées moussent fortement par l'agitation; l'alcool les précipite, la combinaison ammoniacale n'est pas décomposée par l'ébullition. Ces solutions donnent des précipités avec la plupart des sels métalliques.

Quatre analyses de la résine d'agaric ont donné en moyenne les nombres suivants:

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.	70,95	71,6
Hydrogène.	9,58	9,6
Oxygène..	19,46	18,8

L'analyse de la combinaison barytique a donné pour un poids de matière contenant un atome (137) de baryum les chiffres suivants :

Carbone.	610,2
Hydrogène.	81,7
Baryum.	137,0
Oxygène..	174,6

D'où suivrait la formule $C^{51} H^{82} BaO^{11}$.

Or l'analyse de la résine conduit à la formule $C^{51} H^{82} O^{10}$. Il faudrait donc admettre que BaO s'ajoute à l'équivalent de la résine sans se substituer à H^2O.

Cettre résine est douée d'une saveur un peu amère; elle purge faiblement, à la dose de 0^{gr}, 15.

Acide agaricique. — Ce corps, qui forme moins du tiers du produit obtenu par l'éther, est blanc, cristallisable en ai-

guilles microscopiques groupées en faisceaux; fusible à 145°,7 (therm-métast). A quelques degrés au-dessus du point de fusion il perd de l'eau et se colore en jaune brun sans se volatiliser. Il est assez soluble dans l'alcool fort, moins dans le chloroforme, très-peu dans l'éther et dans l'acide acétique, encore moins dans le sulfure de carbone et dans la benzine. La solution alcoolique soumise à l'ébullition l'entraîne à l'état gazeux, surtout lorsque d'autres matières dissoutes élèvent la température d'ébullition. Ce corps, quoique très-peu soluble dans l'eau lui communique une réaction acide; les solutions étendues de potasse, de soude et d'ammoniaqne le dissolvent en devenant visqueuses. Le sel de soude est précipité par l'alcool en flocons amorphes d'abord, mais aptes à se transformer au bout de vingt-quatre heures en longues aiguilles souvent groupées autour d'un centre. L'alcool ne précipite pas la solution ammoniacale; celle-ci se trouble à l'ébullition et paraît déposer l'acide agaricique. Les sels métalliques donnent avec les solutions étendues des précipités ordinairement cristallins.

Plusieurs analyses de l'acide agaricique non distillé (et dont par conséquent la pureté peut être l'objet d'un doute) ont donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.	63,44	64,0
Hydrogène.	9,75	9,3
Oxygène.	26,81	26,7

Le sel d'argent qui avait été préparé dans le but d'établir la formule de l'acide agaricique s'est altéré légèrement par une dessiccation à 100° dans l'obscurité, et le dosage de l'argent n'a pu fournir qu'un résultat approximatif, peu éloigné toutefois de celui qu'exigerait la formule précédente.

Nous reprendrons l'étude de la constitution chimique des deux corps qui font l'objet de cette communication, lorsque nous aurons pu réaliser sur de grandes quantités leur séparation et leur purification.

Sur la préparation et les propriétés de l'hydrate de chloral;

Par M. J. Personne.

J'ai eu l'honneur de lire à l'Académie de médecine, dans sa séance du 20 novembre, une notice sur les propriétés de l'hydrate de chloral et sur sa transformation en chloroforme au sein de l'économie animale. Parmi les propriétés physiques de ce corps, j'ai indiqué qu'il fondait vers + 45 degrés, et qu'il distillait à une température voisine de + 100 degrés.

M. Roussin, dans une note présentée à l'Académie des sciences, dans sa séance du 29 novembre et lue à l'Académie de médecine, a décrit les propriétés d'un hydrate de chloral qu'il a présenté comme pur, propriétés qui diffèrent de celles que j'avais annoncées. Ainsi, suivant M. Roussin, son produit fond à + 56 degrés et bout à + 145 degrés. Il a voulu démontrer, de plus, qu'en apportant certaines modifications au procédé de M. Dumas, pour la préparation de l'hydrate de chloral, il obtenait un produit très-pur et beaucoup plus abondant. D'après lui, « l'opération poussée jusqu'à obtenir le chloral anhydre occasionne une perte notable et provoque la formation de produits secondaires difficiles à éliminer ultérieurement. »

Comme j'avais suivi exactement le procédé de M. Dumas, décrit dans son *Traité de chimie générale;* que ce mode opératoire m'avait donné un rendement abondant, et que, de plus, j'ai tout lieu d'être certain de la pureté de l'hydrate de chloral que j'avais préparé (il avait été obtenu en hydratant du chloral pur, rectifié à plusieurs reprises sur l'acide sulfurique concentré et bouillant à la température fixe de + 96 à 98 degrés, et même du chloral provenant de la distillation du chloral insoluble), je fus surpris de la différence qui existait entre nos résultats, et je cherchai à en découvrir la cause: c'est ce travail qui fait l'objet de cette note.

Tout d'abord, je dirai que le mode opératoire de M. Roussin n'est pas aussi avantageux qu'il paraît le croire; les chiffres suivants nous en fournissent la preuve :

500 grammes d'alcool absolu ont donné à M. Roussin 400 grammes de son prétendu hydrate de chloral, soit un rendement de 80 pour 100 (1);

2k,700 d'alcool absolu du commerce m'ont fourni, par le procédé de M. Dumas, 5 kilogrammes d'hydrate de chloral pur, soit un rendement de 185 pour 100. Ce procédé, que M. Roussin a cherché à modifier, m'a donc donné un rendement plus que double.

Voyons maintenant les principales propriétés des produits obtenus.

L'hydrate de chloral pur, cristallisé par voie de fusion, présente une masse cristalline ayant tout à fait l'aspect saccharoïde, dû à l'enchevêtrement de ses cristaux; il est dur et peu friable. Son odeur pénétrante est celle du chloral anhydre, très-affaiblie; sa saveur présente une âcreté prononcée. Il est rude au toucher, mais, frotté dans les doigts, il se dissout dans l'humidité exhalée par la peau et donne alors la sensation d'un corps gras liquide. Il est très-soluble dans l'eau; il s'y dissout comme du sucre, en formant des stries qui gagnent le fond du vase, et il attire assez fortement l'humidité atmosphérique. Enfin, il fond à + 46 degrés et distille sans résidu à la température de + 96 à 98 degrés, température qui n'a jamais été dépassée en distillant plus de 4 kilogrammes de matière.

Le produit que je dois à l'obligeance de M. Roussin (1) est très-bien cristallisé, en cristaux assez longs et assez volumineux, translucides, et ne présentant pas l'aspect saccharoïde du premier. Il est friable sous les doigts, à la manière des cristaux d'acide stéarique ou de cétine, dont il présente le toucher gras; il ne se liquéfie pas sous les doigts. Son odeur est légère et comme éthérée; sa saveur est d'abord douce, puis un peu âcre. Il n'attire pas sensiblement l'humidité de l'air; il se dissout très-lentement dans l'eau; chauffé avec ce liquide, il fond d'abord, en donnant un liquide huileux plus dense, qui se dissout par l'agitation. Enfin il entre en fusion, suivant M. Roussin

---

(1) Lecture à l'Académie de Médecine.

(1) Je dois remercier ici M. Roussin de l'extrême obligeance avec laquelle il a bien voulu échanger avec moi un échantillon de nos produits.

à + 56 degrés, et, selon mon expérience, exactement à + 50 degrés; sa température d'ébullition a été trouvée par M. Roussin de + 145 degrés.

Ces propriétés physiques sont, comme on le voit, bien différentes et font déjà pressentir qu'elles appartiennent à deux corps différents. C'est ce que l'analyse va nous prouver :

L'hydrate de chloral pur, $C^4HCl^3O^2H^2O^2$, renferme 64,35 pour 100 de chlore. Le produit que j'ai obtenu par le procédé de M. Dumas m'a donné 63,79 pour 100 (2). Celui de M. Roussin n'a donné que 54,89 et 54,86 pour 100 (3). Ces nombres seuls indiquent bien que ces produits sont différents, et que le corps obtenu par M. Roussin n'est pas de l'hydrate de chloral.

Ces résultats m'ont fait penser que ce corps pourrait bien être une espèce d'acétal trichloré, se rapprochant de celui qui a été décrit par M. Lieben. En effet, la quantité de chlore qu'il renferme lui assignerait la formule $C^4HCl^3O^2,C^4H^6O^2$, pour lequel le calcul donne 54,55 pour 100 de chlore. Je ne puis toutefois donner cette formule comme définitive et certaine, le temps ne m'ayant pas permis de me livrer à des analyses suffisantes pour cela; je me propose de le faire ultérieurement.

Quoi qu'il en soit, guidé par ces données, j'ai voulu vérifier si ce corps ne renfermait pas d'alcool. Pour cela, je l'ai traité par la soude caustique, après l'avoir dissous dans l'eau; puis, ayant chassé tout le choroforme produit, à l'aide d'une légère chaleur, j'ai opéré des distillations fractionnées de la liqueur, et j'ai pu, à l'aide du carbonate de potasse cristallisé, selon le procédé de M. Berthelot, isoler une quantité assez notable d'alcool très-concentré, en opérant sur 20 grammes de matière. Le doute n'était plus possible, d'après ce résultat : le corps obtenu par M. Roussin n'est point de l'hydrate de chloral, mais une combinaison de chloral anhydre avec l'alcool, une espèce d'acétal. C'est ce que la synthèse est venue confirmer.

(2) Matière. 0,270
AgCl obtenu. 0,954

(3) I. Matière. . . . . 0,477 AgCl obtenu. . . . 1,057
II. Matière. . . . . 0,707 — — 1,598

Si l'on ajoute à 50 grammes de chloral anhydre 14^{gr},25 ou 1 équivalent d'alcool absolu, on voit qu'il y a une production considérable de chaleur, de même qu'en combinant le chloral anhydre avec l'eau. Par le refroidissement, la matière cristallise et ressemble, à s'y méprendre, au composé de M. Roussin; enfin, le produit pressé fortement, puis distillé, présente les propriétés décrites plus haut et appartenant au prétendu chloral que ce chimiste a obtenu. Il possède la même odeur éthérée, le même point de fusion (+ 50 degrés) et se comporte avec l'eau de la même manière que lui, etc., etc.

Je crois pouvoir conclure de ce qui précède que le produit obtenu par M. Roussin n'est pas de l'hydrate de chloral, mais une combinaison d'alcool et de chloral, une espèce d'acétal, présentant quelques-unes des réactions qui appartiennent à l'hydrate de chloral.

Rapport à la Société de pharmacie sur quelques faits relatifs à l'histoire de l'hydrate de chloral;

Par une commission composée de MM. Roucher, Lebaigue et Jungfleisch, rapporteur.

Il y a quelques mois, M. Personne lisait à la séance de rentrée de l'École de pharmacie un mémoire sur la préparation et les propriétés de l'hydrate de chloral. Peu après, M. Roussin fit connaître un nouveau procédé pour la préparation de cette même substance qui vient, grâce aux belles recherches de M. Liebreich, de prendre en thérapeutique une importance considérable; en même temps notre collègue signala entre les propriétés du corps qu'il obtenait et celles décrites par M. Personne des différences assez tranchées. La question se trouvant ainsi posée, M. Personne, après avoir étudié comparativement le composé de M. Roussin et le sien, annonça à l'Académie de médecine que le corps préparé par la méthode de notre collègue est, non pas une combinaison de chloral et d'eau, mais une combinaison de chloral et d'alcool, ce qui expliquait les différences de propriétés observées.

C'est en présence de ces divergences d'opinion que vous avez chargé une commission de s'occuper de cette question et de vous rendre compte du résultat de ses recherches.

Tout d'abord, nous avons prié MM. Roussin et Personne de vouloir bien mettre à notre disposition une certaine quantité de leurs produits. Nous devons les remercier de l'empressement avec lequel ils ont bien voulu le faire.

Puis, afin d'avoir des points de comparaison ne laissant aucun doute sur leur nature, nous nous sommes procuré de l'hydrate de chloral préparé et vendu en Allemagne sous le cachet et la garantie de M. Liebreich. D'autre part, nous avons préparé nous-même, par voie de synthèse, de l'hydrate de chloral et de l'alcoolate de chloral.

Pour obtenir l'hydrate, nous avons ajouté à 1 équivalent de chloral anhydre une molécule d'eau H^2O^2, soit $10^{gr},8$ pour 100. Aussitôt le mélange effectué, sa température s'élève; par le refroidissement il se prend en une masse cristalline dont l'apparence est exactement la même que celle des composés de MM. Liebreich et Personne. C'était là un fait prévu, puisque cette méthode synthétique est exactement celle que suivent ces chimistes.

Pour obtenir l'alcoolate, nous avons ajouté à 1 équivalent de chloral anhydre une molécule d'alcool, soit 23,7 pour 100. La réaction s'effectue avec un dégagement de chaleur plus marqué encore que dans le cas précédent, et le mélange refroidi est susceptible d'une surfusion très prononcée. Il cristallise cependant après quelques minutes, surtout si l'on agite. Ce produit a une apparence qui rappelle très-nettement celle du composé de M. Roussin. Nous l'avons purifié grossièrement en le soumettant à la presse entre plusieurs doubles de papier buvard, jusqu'à ce qu'il n'abandonne plus trace de liquide, ce qui d'ailleurs s'obtient presque du premier coup.

En possession des produits qui devaient servir à nos expériences, le premier point qu'il était intéressant d'examiner était la composition élémentaire des composés de MM. Roussin et Personne. Nous avons dosé le chlore dans chacun d'eux.

Le produit de M. Roussin nous a fourni les résultats suivants :

	.	II.	$C^4HCl^3O^2,C^4H^6O^2$.	$C^4HCl^3O^2,H^2O^2$.
C.	»	»	24,8	14,5
H.	»	»	3,6	1,8
Cl.	55,40	55,43	55,0	64,3
O.	»	»	16,5	19,3
			99,9	99,9

Ces résultats sont conformes à la formule de l'alcoolate de chloral; ils s'écartent considérablement, d'un septième environ, de la formule de l'hydrate connu à 2 équivalents d'eau. De plus, si l'on calcule quelle est la combinaison d'eau et de chloral dont l'analyse se rapprocherait le plus des résultats trouvés, on voit que cette combinaison aurait la formule $C^4HCl^3O^2,5HO$, laquelle correspond en effet à 55.3 pour 100 de chlore. Or cette formule est invraisemblable : il faudrait admettre la présence dans le composé de M. Roussin de 1 équivalent d'eau de cristallisation, en outre des 4 équivalents combinés, ce que sa distillation sans s'altérer rend inadmissible.

Le composé de M. Personne nous a donné les résultats suivants :

	I.	II.	$C^4HCl^3O^2.H^2O^2$.
C.	»	»	14,5
H.	»	»	1,8
Cl.	64,[illegible]	64,6	64,3
O.	»	»	19,3
			99,9

C'est-à-dire des résultats conformes à la formule de l'hydrate de chloral à 2 équivalents d'eau.

La différence de constitution des deux composés s'affirmait donc dès nos premières expériences.

Nous avons alors étudié le dédoublement que tous deux éprouvent sous l'influence des alcalis. Nos expériences sur ce point, comme sur tous les autres d'ailleurs, mais nous tenons à bien le spécifier ici, ont été absolument comparatives : la méthode suivie a été identique dans les deux cas.

On a pris 20 grammes de substance, 20 grammes de potasse caustique et 200 grammes d'eau; on a placé le tout dans un

appareil distillatoire et l'on a chauffé la cornue dans un bain-marie maintenu en ébullition. Après une demi-heure, le récipient contenait, dans les deux cas, du chloroforme surmonté d'une couche liquide plus légère. Le tout a été recueilli, agité avec 50 grammes d'eau : le chloroforme ayant été séparé et mis de côté, l'eau a été versée dans la cornue. On a alors distillé à feu nu, en refroidissant soigneusement le récipient, et l'on a recueilli plus du tiers du liquide. Le produit, après avoir été étudié et pesé avec un alcoomètre très-sensible, a subi une nouvelle distillation sur un peu de potasse, en recueillant plus du tiers, et ainsi de suite. Voyons maintenant les faits observés.

Le composé de M. Personne a donné par une première distillation au tiers un liquide chargé encore de traces de chloroforme et d'une densité sensiblement supérieure à celle de l'eau. Après un deuxième fractionnement, l'action de la potasse avait détruit les traces de chloroforme tenues en solution, et la liqueur réduite à 62^{cc} marquait 0 degré à l'alcoomètre. Enfin, après avoir concentré les liquides les plus volatils jusqu'à ce qu'ils n'occupent plus que 16^{cc}, ils donnaient encore à l'alcoomètre extrêmement sensible qui nous a servi les mêmes indications que l'eau distillée. Le liquide obtenu, saturé de carbonate de potasse cristallisé, est resté limpide et n'a pas abandonné trace d'alcool.

En résumé, le composé qui nous a été remis par M. Personne, ne donne par l'action de la potasse aucune trace d'alcool. Il se dédoublerait donc très-nettement comme l'indique la relation

$$\underbrace{C^4HCl^3O^2.\,H^2O^2}_{\text{Hydrate de chloral.}} + KO.HO = \underbrace{C^2HCl^3}_{\text{Chloroforme.}} + \underbrace{C^2HKO^4}_{\text{Formiate de potasse.}} + \underbrace{H^2O^2}_{\text{Eau.}}.$$

Le produit de M. Roussin a donné lieu à une réaction différente. Tout d'abord, il fournit une quantité de chloroforme plus faible. Mais nous reviendrons sur ce point. Un peu plus de 100^{cc} de liquide recueillis à la première distillation marquent 4°,3 à l'alcoomètre; ce premier liquide est d'ailleurs absolument dépourvu d'odeur chloroformique. A la deuxième distillation, 62^{cc} marquent 7°,8. A la troisième, 30^{cc} marquent

14°,5. Ces résultats rapportés à 100 volumes correspondent à 4^{cc},3, 4^{cc},8 et 4^{cc},3 d'alcool, soit 4^{cc},5 en moyenne. Traduit en poids, ce chiffre conduit à 3^{gr},6 d'alcool, en supposant, bien entendu, que c'est à de l'alcool que le liquide doit sa faible densité. Ce dernier point restait en effet à vérifier. Le liquide, traité par le carbonate de potasse, se sépare immédiatement, dès la première addition de réactif, en deux couches, dont l'une, la plus légère, est combustible avec une flamme peu colorée et présente les caractères bien connus de l'alcool. Nous avons séparé ce dernier corps à l'état de pureté par plusieurs distillations sur du carbonate de potasse sec.

Ce résultat confirmait d'une manière non douteuse ceux auxquels nous avaient conduits nos dosages de chlore. Toutefois si l'alcoomètre qui nous avait servi était fort sensible, il était assez peu exact quant aux chiffres indiqués pour les proportions d'alcools. Nous avons donc procédé à une nouvelle série d'expériences. Mais comme ce fait ne soulevait aucun doute relativement au produit de M. Personne, nous avons pensé qu'il était préférable de laisser ce corps de côté et de soumettre notre méthode elle-même à une vérification. Nous avons alors opéré simultanément sur 18 grammes du produit de M. Roussin et sur 18 grammes d'alcoolate de chloral préparé par nous synthétiquement. Enfin, nous avons fait usage, pour cette seconde série de recherches, d'un alcoomètre vérifié sensible et exact.

Les deux produits ayant été traités comme il a été dit, on a obtenu pour chacun 50^{cc} de produit, on a lavé les appareils avec un peu d'eau pour éviter les pertes et l'on a amené ainsi les liquides à 55^{cc}. Le premier, provenant du produit de M. Roussin, marquait 8°,5 à l'alcoomètre; le second, provenant de l'alcoolate préparé par nous, marquait 9 degrés. Ce qui correspond, pour le premier, à 4^{cc},7 d'alcool, soit à 3^{gr},7, et pour le second, à 4^{cc},9 d'alcool, soit 3^{gr},9. Ces nombres correspondent à 20^{gr},5 pour 100 sur le composé de M. Roussin, et à 21^{gr},6 pour 100 sur l'alcoolate de synthèse. Or, si l'on admet pour les deux composés la formule $C^4HCl^3O^2,C^4H^6O^2$, si, de plus, on regarde la réaction que la potasse exerce sur eux comme représentée par la relation

$$\underbrace{C^4HCl^3O^2.C^4H^6O^2}_{\text{Alcoolate de chloral.}} + KO.HO = \underbrace{C^2HCl^3}_{\text{Chloroforme.}} + \underbrace{C^2HKO^4}_{\text{Formiate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}},$$

on calcule que l'alcoolate de chloral doit en se dédoublant fournir 23,7 pour 100 d'alcool. Les chiffres qui précèdent ne s'écartent donc que de 2 pour 100 environ de la théorie. *A priori*, nous n'aurions pas osé attendre un résultat aussi net d'un semblable procédé de dosage.

Arrivés à ce point, on comprendra que le moindre doute n'existait plus pour nous. Cependant nous avons cru devoir pousser plus loin encore notre examen.

Nous avons déterminé les points de fusion. Ces températures, voisines à un petit nombre de degrés près, sont comprises entre 46 degrés et 50 degrés, comme l'ont vu MM. Personne et Roussin ; l'alcoolate préparé par nous et le composé de M. Roussin fondent cependant un peu plus haut que les trois autres : produit de M. Personne, produit de M. Liebreich et hydrate obtenu par nous. Mais en présence d'aussi faibles différences, nous avons pensé ne pas devoir insister sur ce point qui ne pouvait nous conduire au résultat tranché que nous cherchions. D'ailleurs, n'ayant pas le temps de purifier complétement les produits que nous avions préparés nous-mêmes, nous ne pouvions arriver à des chiffres satisfaisants sur une détermi nation aussi délicate.

La mesure des températures d'ébullition nous a conduits à des observations beaucoup plus nettes. Voici les valeurs que nous avons obtenues : elles sont corrigées du refroidissement de la tige du thermomètre ainsi que du déplacement du zéro.

	°
Hydrate de chloral préparé par nous. . .	97,0
Composé de M. Liebreich.	97,5
Composé de M. Personne.	97,0
Alcoolate de chloral préparé par nous. .	113,5
Composé de M. Roussin.	113,5

Il y a là des différences considérables qui séparent une fois de plus les composés examinés en deux groupes distincts.

La détermination d'une troisième propriété physique, la densité n'accentue pas moins la distinction à établir. Pour éviter tout ce qui pouvait nuire à la netteté des comparaisons, nous avons pris les densités à l'état liquide, dans des petits tubes à étranglement. Ces tubes étaient plongés dans un bain d'eau maintenu sensiblement à 66 degrés, et l'affleurement n'était effectué qu'après un temps suffisant. Nos résultats sont rapportés à l'eau à 4 degrés prise pour unité.

Hydrate de synthèse (brut). . .	D66° = 1,5704
Composé de M. Liebreich. . . .	= 1,5719
Composé de M. Personne. . . .	= 1,5771
Alcoolate de synthèse (brut). . .	= 1,3439
Composé de M. Roussin.	= 1,3286

Les cinq corps examinés sont solubles dans l'eau : ils entrent en solution dans la moitié de leur poids de ce véhicule, mais sans se conduire tous exactement de la même manière. L'hydrate synthétique, le composé de M. Personne et celui de M. Liebreich se dissolvent très-rapidement dans l'eau froide; si l'on chauffe, ils se dissolvent à la manière du sucre sans fondre préalablement. L'alcoolate synthétique et le composé de M. Roussin présentent d'autres caractères : leur solution dans l'eau froide est beaucoup moins rapide, et, si l'on vient à les chauffer dans l'eau, ils entrent en fusion avant de se dissoudre; enfin, si à la liqueur obtenue, en traitant 2 grammes de ces corps par 1 gramme d'eau, on ajoute 5 grammes d'eau, un corps huileux se précipite qui se redissout ensuite par l'agitation. C'est là un caractère très-particulier que nous n'avons jamais observé avec l'hydrate de chloral.

Le composé de M. Liebreich et celui de M. Personne donnent des solutions qui rougissent le tournesol, mais qui ne précipitent pas sensiblement le nitrate d'argent. Ces produits ne renferment donc pas sensiblement d'acide chlorhydrique libre : leur réaction acide paraît dès lors être propre à l'hydrate de chloral. Toutefois ces solutions n'ont pas de saveur acide. Le produit de M. Roussin est neutre au tournesol, il ne précipite pas le nitrate d'argent.

Enfin, l'alcoolate de synthèse et le composé de M. Roussin

sont beaucoup moins hygroscopiques que les trois autres composés examinés.

En résumé, nous conclurons en répondant nettement aux questions que nous avons dû examiner et qui ont été très-exactement résumées par M. Roussin lui-même dans une lettre adressée à l'un de nous.

1° L'hydrate de chloral de M. Personne est-il pur, et correspond-il à la formule indiquée par lui, $C^4HCl^3O^2.H^2O^2$?

Nous répondons : L'hydrate de chloral de M. Personne est très-sensiblement pur, aussi pur tout au moins qu'on peut le demander pour un produit pharmaceutique. Il est identique à celui que M. Liebreich fait vendre sous sa garantie. Sa composition correspond à la formule $C^4HCl^3O^2.H^2O^2$.

2° L'hydrate de chloral de M. Roussin est-il seulement une espèce d'acétal, une combinaison d'alcool et de chloral, présentant seulement quelques-unes des réactions de l'hydrate de chloral?

Sans vouloir nous occuper des considérations purement théoriques qui ont conduit M. Personne à faire des rapprochements entre le composé de M. Roussin et les acétals chlorés de M. Lieben, considérations qui sortent de la question posée et qui n'intéressent pas la pratique médicale et pharmaceutique, nous répondons :

Le composé de M. Roussin n'est pas un hydrate de chloral, mais un alcoolate de chloral. Il résulte de la combinaison d'une molécule de chloral anhydre et d'une molécule d'alcool, et se distingue nettement de l'hydrate de chloral, qui s'obtient par la combinaison d'une molécule de chloral anhydre et d'une molécule d'eau. Il est identique avec l'alcoolate de chloral obtenu en suivant les indications de M. Personne.

Nous croyons que ces conclusions sont la conséquence précise des expériences dont il vient d'être rendu compte.

Nous terminerons par deux remarques.

Si nous n'avons pas à nous occuper ici des propriétés physiologiques et organoleptiques de l'hydrate et de l'alcoolate de chloral, nous pouvons cependant faire observer que s'il est vrai, comme on l'a dit, que ces composés agissent par le chloroforme qu'ils fournissent en se dédoublant, l'hydrate produi-

sant une quantité de chloroforme (72,2 p. 100) supérieure à celle que donne l'alcoolate (61,7 p. 100), doit être plus actif que ce dernier.

Quant à la préparation industrielle de l'alcoolate de chloral, en présence des chiffres de rendement indiqués par MM. Roussin et Personne, on peut se demander si le procédé de notre collègue est réellement avantageux, et s'il ne serait pas préférable, au point de vue économique, de reproduire pour cette préparation l'expérience synthétique de M. Personne, c'est-à-dire de faire du chloral par la méthode de M. Dumas et de le combiner à l'alcool absolu.

Recherche de l'acide cyanhydrique dans la fumée de tabac;

Par MM. Poggiale et Marty.

M. Vogel a annoncé dans ces derniers temps qu'il avait reconnu, à l'aide du papier de Schœnbein, la présence de l'acide cyanhydrique dans la fumée de tabac; il suffit, dit-il, d'exposer ce papier à la fumée d'un cigare pour le voir se colorer en bleu. Cette expérience offrait de l'intérêt à divers points de vue; nous avons cru qu'il était d'autant plus nécessaire de la répéter que le réactif de Schœnbein peut induire en erreur.

On a fait brûler, au moyen d'un aspirateur, 200 grammes de tabac dans une pipe en terre d'assez grande capacité. La fumée traversait de l'eau distillée renfermée dans trois éprouvettes communiquant entres elles : cette disposition avait pour but de multiplier les surfaces de contact. Ces trois éprouvettes étaient elles-mêmes placées dans un grand vase rempli d'eau afin d'empêcher l'élévation de la température. Le tube terminal, courbé à angle obtus, portait une boule et communiquait avec l'aspirateur.

La combustion a été conduite lentement et avec régularité. Tous les produits, liquides et gazeux, se rendaient directement dans la première éprouvette, puis successivement dans la

deuxième et la troisième, et enfin les gaz s'échappaient par l'aspirateur.

Le liquide contenu dans la première éprouvette était fortement coloré et exhalait une odeur infecte; on remarquait à la surface du liquide et à la partie inférieure de l'éprouvette de nombreuses gouttelettes noires ou d'un brun noirâtre, de nature huileuse ou goudronneuse. Le liquide contenu dans la deuxième éprouvette était moins coloré et moins odorant. Enfin celui que renfermait la dernière éprouvette était à peine opalin, mais avait une odeur assez forte. Ces liquides avaient une réaction alcaline prononcée. Celui de la première éprouvette renfermait des quantités considérables de carbonate d'ammoniaque et aussi du chlorhydrate d'ammoniaque.

Le papier de gaïac, humecté de sulfate de cuivre (réactif de Schœnbein), exposé au-dessus du liquide de la paremière éprouvette, a bleui instantanément, il a bleui aussi et rapidement dans l'atmosphère de la deuxième éprouvette; il a bleui encore, mais après un temps assez long, dans l'atmosphère de la troisième. Mais cette action ne doit elle pas être attribuée aux vapeurs ammoniacales qui, comme on le sait, agissent énergiquement sur ce réactif? Pour qu'il ne restât aucun doute à ce sujet nous avons fait les expériences suivantes :

1° 100 grammes de liquide, additionnés de sulfate ferroso-ferrique, n'ont donné lieu qu'à un précipité d'oxyde ferroso-ferrique qui s'est dissous dans l'acide chlorhydrique sans donner naissance à la moindre coloration bleue ou même verte.

2° 100 grammes du même liquide traités par l'azotate d'argent, ont fourni un volumineux précipité qui s'est dissous en grande partie par l'addition d'acide azotique faible. Après décantation de la liqueur, le précipité persistant a été chauffé à l'ébullition dans de l'acide azotique de 1,2 de densité et il ne s'est pas dissous.

3° 100 grammes du même liquide, additionnés de 29 grammes de sulfhydrate d'ammoniaque, ont été soumis à une ébullition continue et ménagée; le volume était maintenu constant par l'addition successive de petites quantités d'eau distillée. Après disparition complète des vapeurs sulfureuses, on a filtré et évaporé au bain-marie, on a traité le résidu par l'alcool et

filtré de nouveau; on a encore évaporé la liqueur et enfin on a dissous le résidu dans 20^{cc} d'eau distillée. L'addition d'une goutte de perchlorure de fer n'a déterminé aucune coloration, et n'a pas, par conséquent, décelé la présence de sulfocyanure d'ammonium.

4° On a ajouté à 900 grammes de ce liquide dans un flacon, 20 grammes d'oxyde rouge de mercure pur, et l'on a agité fréquemment le mélange pendant deux jours. Après avoir filtré et évaporé la liqueur, le résidu a été épuisé par de l'alcool à 90 degrés et la solution alcoolique a été évaporée au bain-marie. Le nouveau résidu a été épuisé par l'éther; la solution éthérée, presque incolore, a été additionnée de 20^{cc} d'eau distillée et évaporée à une douce chaleur jusqu'au départ complet de l'éther. Restaient environ 20^{cc} de liquide dans lequel devait se trouver le cyanure de mercure formé.

Cette liqueur à été traitée successivement et suivant les règles connues des chimistes par l'acide chlorhydrique en présence de la limaille de fer, la potasse caustique, le sulfate ferroso-ferrique et l'acide chlorhydrique, et l'on n'a pas remarqué la moindre trace de bleu de Prusse. Dans une expérience comparative une solution de cyanure de mercure, contenant 0,012 de ce composé, a été soumise aux mêmes réactions, et il y a eu production manifeste de bleu de Prusse.

On peut conclure de ces diverses expériences;

1° Que la fumée de tabac ne contient pas d'acide cyanhydrique;

2° Que le réactif de Schœnbein est infidèle et que les réactions indiquées dans cette note permettent seules de reconnaître la présence de cet acide.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Des transformations que subit le soufre en poudre (fleur de soufre et soufre trituré) quand il est répandu sur le sol;

Par M. H. Marès.

Le soufrage régulier des vignes, depuis que l'emploi du soufre est entré comme une pratique normale dans la viticulture d'une partie du midi de la France, a fait répandre sur le sol des vignobles, depuis seize à dix-sept ans environ, des quantités de soufre considérables. Ainsi on peut en citer qui sont soufrés depuis l'année 1854, à raison de 100 kilogrammes de soufre par hectare et par an, en moyenne. Ils ont donc reçu 1,600 kilogrammes de cette substance. Sur certains points les quantités employées sont beaucoup plus considérables encore.

Que devient le soufre qu'on accumule ainsi dans les couches superficielles du sol? Il se transforme en acide sulfurique, qui se combine avec les bases en présence desquelles il se trouve dans le sol.

Les terres qui ont été le sujet des observations dont j'expose les résultats dans cette note sont situées à Launac, près Montpellier; elles sont toutes calcaires, mais leur richesse en carbonate de chaux est très-variable. Tandis que certaines sont presque exclusivement formées de débris de roche calcaire à peu près pure, d'autres très-siliceuses et ferrugineuses ne renferment que 3 1/2 pour 100 de carbonate de chaux. Selon les parcelles, le sol varie beaucoup; il est tantôt tenace et argileux, tantôt léger et sableux : cependant partout le soufre s'y transforme en sulfate de chaux, avec une grande facilité.

Depuis plusieurs années, j'ai remarqué qu'après les sécheresses prolongées de l'été, et quand le soufre répandu lors du soufrage des vignes reste à la surface du sol, sans être enterré par les labours, il se forme sur les points où il est tombé des efflorescences blanches. Sur les mottes terreuses et sur les dé-

bris de pierres calcaires, ces efflorescences sont très-apparentes et comme mamelonnées. En les examinant chimiquement, je les ai trouvées formées de sulfate de chaux. Le lavage à l'eau distillée de la terre chargée de ces efflorescences donne, quand on évapore cette eau, un sel blanc qui présente tous les caractères du sulfate de chaux, et en outre une matière organique facile à détruire par la calcination.

Les pierrailles calcaires, qui se couvrent aussi d'efflorescences lorsqu'il tombe sur elles du soufre en poussière, ne noircissent pas quand on les chauffe à la lampe à alcool; le sel blanc appliqué à leur surface reste sans altération; il est soluble dans l'eau et donne les réactions du sulfate de chaux.

Ce sel s'est formé, cette année, du 10 juillet au 25 août, le 10 juillet étant la date de mes derniers soufrages, et le 25 août celle à laquelle j'ai constaté la disparition du soufre répandu sur la terre, et la présence, à sa place, du sulfate de chaux. Cette formation peut s'accomplir probablement dans un temps plus court, car dès le 15 août les efflorescences étaient apparentes sur une foule de points.

Les cailloux siliceux, dont certaines terres contiennent des quantités assez considérables mêlées aux débris de roches calcaires, ne présentent aucune efflorescence.

Quand une culture postérieure au dernier soufrage a enterré le soufre, les efflorescences blanches sont rares et ne frappent pas les regards, comme cela a lieu si le soufre est resté répandu sur le sol; mais la terre lavée à l'eau distillée dénote la présence, en quantité considérable, du sulfate de chaux.

La même terre prise à quelques mètres de distance, dans un champ voisin qui n'est pas assujetti au soufrage, parce qu'il n'est pas planté de vignes, n'a jamais présenté d'efflorescences et ne donne pas les mêmes réactions quand on la lave à l'eau distillée : la solution ne contient pas de sulfates, et, outre des matières organiques solubles, on n'y constate guère en quantité notable que la présence du chlore et de la chaux.

Ainsi l'observation directe et l'examen comparatif prouvent que le soufre à l'état très-divisé, répandu sur un sol calcaire, se transforme en sulfate de chaux.

J'ai examiné récemment, à diverses profondeurs, le sol d'une

vigne soufrée pendant seize années consécutives, de 1854 à 1869; on y creusait des fossés de drainage profonds de 1m,20. La terre est très-calcaire, d'épaisseur variable depuis 20 jusqu'à 75 centimètres, et repose sur une marne assez compacte pour retenir l'eau, lorsque les pluies sont prolongées. Néanmoins la vigne y donne de beaux produits. Actuellement la sécheresse est excessive et pénètre plus bas que les fossés. Au point de vue de la présence du sulfate de chaux, j'ai obtenu les résultats suivants:

La terre de la surface en renferme une grande quantité.

La terre recueillie à 60 centimètres de profondeur en contient moins ; néanmoins ce sel y existe en quantité notable.

Le sous-sol à 1m,20 de profondeur, formé par une marne blanc jaunâtre très-calcaire, quoique assez compacte, en contient encore une proportion assez forte, moindre cependant que celle de la couche intermédiaire.

Le sulfate de chaux, engendré par le soufre, pénètre donc dans les couches inférieures du sol, mais son abondance diminue à mesure qu'on s'éloigne de la surface. Dans les sols potassiques, le soufre peut donner lieu à du sulfate de potasse, et ainsi s'expliquerait, en partie, la vigueur et la force de végétation des vignes soufrées.

La transformation du soufre en sulfate m'a paru beaucoup plus rapide dans les terres bien fumées que dans celles qui n'ont pas reçu d'engrais.

Quand le soufre tombe sur le sol en grumeaux, ou en grande quantité mal disséminée, sa transformation est bien plus longue. On le retrouve alors, sur la terre, d'une année à l'autre. Cela arrive de même lorsqu'on l'enterre en masse pulvérulente, au pied des ceps, au lieu de le disséminer.

Après avoir ainsi reconnu la présence du sulfate de chaux dans les sols calcaires assujettis au soufrage, j'ai voulu savoir si ces mêmes sols, largement fumés et soufrés, dégagent de l'hydrogène sulfuré. Le raisonnement me portait à croire que j'aurais à constater la présence de ce gaz, et je m'attendais à le rencontrer. A mon grand étonnement, ayant commencé mes recherches à la fin du mois de juillet dernier, je n'en ai pas trouvé.

J'ai fait durer des expériences spéciales, que j'ai entreprises dans ce but, depuis le 14 août jusqu'au 4 novembre courant, en me servant de terres recueillies jusqu'à une profondeur de 15 centimètres au pied même des ceps fumés et soufrés. Chaque cep avait reçu, au mois de mars dernier, 6 kilogrammes de fumier d'écurie frais et 23 grammes de soufre, répandus en trois soufrages, du 5 mai au 10 juillet. Les terres recueillies contenaient de nombreux débris de fumier, ainsi que des traces de soufre répandu sur le sol lors du dernier soufrage. Après les avoir renfermées dans un ballon, d'abord à l'état légèrement humide, telles qu'elles étaient lorsqu'elles furent tirées de la vigne, puis successivement humectées et lavées, je n'y ai jamais constaté même des traces d'hydrogène sulfuré ou de sulfures solubles. Cependant le ballon qui les contenait était abandonné en plein air, tantôt à l'ombre, tantôt au soleil, et sa température a fréquemment varié de 15 à 40 degrés; elle est même tombée à — 5 degrés, le 28 octobre dernier. Ces grandes variations donnaient lieu journellement, dans l'intérieur du ballon, à la formation et à la condensation de vapeurs d'eau, mais sans traces d'hydrogène sulfuré, puisqu'une pièce d'argent décapée, suspendue le 12 octobre au centre du ballon, y conserve encore tout son éclat. D'autre part, ayant, à diverses reprises, lavé de petites portions de la terre renfermée dans le ballon, j'y ai trouvé une grande quantité de sulfate de chaux.

Faut-il conclure de ce qui précède qu'il ne se forme point d'hydrogène sulfuré ou de sulfures solubles dans le sol, quand on y met en présence, soit le soufre, soit le sulfate de chaux, et le fumier? On y serait bien porté; je crois cependant que de nouvelles expériences sont nécessaires, et qu'elles doivent commencer à partir du moment même où l'on met en contact, dans le sol, le soufre et le fumier. Dans tous les cas, ce qui est hors de doute, c'est une abondante production de sulfate de chaux. Elle pouvait d'ailleurs être prévue. Le sol, formant, dans sa partie superficielle, où sont déposés les engrais par la culture, une couche poreuse très-oxydante, il serait bien possible que le soufre ne pût s'y transformer qu'en produits oxydés; et les sulfures solubles, comme l'hydrogène sulfuré, s'ils venaient à

y prendre naissance, pourraient bien s'y oxyder à mesure qu'ils se formeraient.

D'après les observations de M. Dumas, lorsque l'hydrogène sulfuré se produit en présence de l'air et de matières organiques, il se trouve dans des circonstances favorables pour être transformé en acide sulfurique. C'est exactement le cas où il se trouverait s'il venait à se produire dans le sol, et dès lors, si celui-ci est calcaire, il devra s'ensuivre la formation du sulfate de chaux, ainsi que je l'ai constaté.

Dans les vignes récemment soufrées, pendant les chaleurs, on sent une odeur très-vive de vapeur de soufre, lorsqu'aux heures chaudes de la journée le soleil a fortement échauffé la terre; mais à aucune époque on ne sent l'odeur si caractéristique de l'hydrogène sulfuré, même dans les terrains les plus richement soufrés et engraissés.

Les faits qui précèdent, outre leur intérêt propre, sont peut-être de nature à jeter quelque jour sur l'immunité dont les vignobles comme ceux de l'Hérault (fortement et régulièrement assujettis au soufrage) jouissent jusqu'à présent, relativement à la nouvelle maladie de la vigne qui ravage si cruellement les départements de Vaucluse et des Bouches-du-Rhône. Dans les localités les plus violemment attaquées de ces départements, les vignes sont peu ou point soufrées.

On peut se demander si la présence de notables quantités de sulfate de chaux, incessamment renouvelé à la surface du sol, et porté peu à peu jusque dans ses profondeurs, ne serait pas de nature à modifier le milieu dans lequel végète la vigne, de manière à en écarter le puceron (*Phylloxera vastatrix*, Planchon) qui caractérise la maladie dont elle est atteinte sur les rives du bas Rhône; si la transformation du soufre en sulfates, qu'elle se produise par une oxydation directe ou par l'oxydation de l'hydrogène sulfuré naissant, ne pourrait pas être un obstacle à l'existence du puceron; si la présence du soufre en poudre et ses émanations continuelles, pendant les mois de végétation active, ne seraient pas capables de faire périr le puceron, précisément à l'époque de sa grande reproduction et de ses migrations.

Je crois donc devoir insister, à l'occasion de cette note,

comme je l'ai fait dès le mois de juillet 1868, sur l'opportunité des soufrages fréquents et réitérés, soit comme moyen préservatif, soit comme moyen curatif, pour les vignobles exposés à l'invasion de la maladie, ou déjà atteints par elle.

Note sur le bronze des instruments sonores;

Par M. A. Riche.

J'ai, dans la séance du 2 août dernier, publié une deuxième partie de mes recherches sur les alliages de cuivre et d'étain, et j'ai conclu des expériences sur les variations que présente la densité du bronze des instruments sonores après le choc, la trempe et le recuit, que l'insuccès des tentatives faites dans notre pays en vue de fabriquer les tamtams et les cymbales avec le métal des Chinois et des Turcs devait tenir à ce qu'on travaillait l'alliage à la température ordinaire, au lieu de le marteler à chaud, comme le prescrit l'*Encyclopédie japonaise*, ainsi que M. Dumas l'a fait remarquer.

Les détails pleins d'intérêt publiés par M. Champion sur la fabrication des instruments sonores en Chine, et les facilités mises à ma disposition dans les ateliers de la Monnaie de Paris, m'ont excité à faire des essais en grand sur cet alliage à des températures diverses.

Les analyses du métal des Chinois qui ont été faites par différents expérimentateurs ayant montré que cette matière est formée d'étain et de cuivre, environ dans le rapport de 20 d'étain à 80 de cuivre, on a coulé des barres de bronze à 21,5, 20,0 et 18,5 pour 100 d'étain; puis on les a soumises à l'action du marteau à des températures comprises entre le rouge vif et la température ordinaire. A froid, le métal est cassant comme du verre; vers 300 à 350 degrés, on observe une amélioration sensible; au rouge sombre, on croirait avoir affaire à un métal entièrement différent, car il se travaille comme le fer ou le bronze d'aluminium. On voit le métal s'aplatir sans rompre sous les plus puissants marteaux, et on réduit sans difficulté des lames de 6 à 8 millimètres à l'épaisseur de 1 mil-

limètre. Les feuilles obtenues ont l'aspect du métal des Chinois, et elles sont douées d'une grande sonorité.

L'action du laminage est plus saillante encore, parce que sous le marteau le métal est si vite refroidi, qu'il faut recuire d'instant en instant, ce qui allonge et complique le travail; tandis qu'au laminoir on peut donner des passes très-fortes et amincir la lame avec rapidité si l'on opère au rouge sombre. A froid, une seule passe suffit pour la réduire en écailles.

Cet alliage se coupe à chaud comme le fer et l'acier; il présente le grain fin et homogène de ce dernier. On le soude sans difficulté avec la soudure des bijoutiers.

Les quelques essais suivants semblent montrer que la densité n'éprouve par le martelage et le laminage à chaud que des modifications peu sensibles.

	Densité après coulée.	Densité après forgeage.
Bronze chinois rapporté par M. Champion..	»	8,948
Bronze à 21,5 pour 100 d'étain.	8,938	8,929
— 18,5 —	8,882	8,938
— 20,0 —	8,924 8,918 8,912	8,920

Ce dernier alliage était sous forme d'une lame de 6 millimètres après la coulée. On l'a laminé, puis forgé de façon à réduire son épaisseur à 1 millimètre avant d'en prendre la densité.

Note sur le chlorure d'or;

Par M. H. Debray.

On sait que le sesquichlorure d'or, soumis à l'action de la chaleur, se décompose vers 200 degrés en protochlorure et en chlore, puis en or métallique et en chlore si la température est plus élevée. Il est cependant facile de sublimer le sesquichlorure d'or et de l'obtenir, par cette voie, en cristaux rougeâtres aussi volumineux que ceux des chlorures volatils de molybdène

et de tungstène, à une température supérieure à celle où sa décomposition s'opère ordinairement. On fait passer un courant de chlore sur de l'or en lames minces, chauffé dans un tube de verre à la température de 300 degrés; bien au-dessous de cette température, l'or se recouvre de chlorure, mais ce n'est que dans le voisinage de 300 degrés que la volatilisation de ce produit commence à être assez sensible pour qu'il vienne se condenser en longues aiguilles, à une certaine distance de la partie chauffée.

Il n'y a d'ailleurs entre ces divers faits aucune contradiction réelle. Si le chlorure d'or se trouve chauffé dans une atmosphère exempte de chlore, à une température où il commence sensiblement à se dissocier, il se décompose alors en chlore et en protochlorure, par exemple; mais une telle décomposition ne peut évidemment s'opérer dans une atmosphère où le chlore a une tension supérieure à la tension de dissociation du sesquichlorure d'or à la température de l'expérience. Si la tension de vapeurs de ce composé est notable à une température où sa tension de dissociation est encore inférieure à 760 millimètres, il est bien évident qu'on pourra le volatiliser à cette même température, dans un courant de chlore à la pression de l'atmosphère, et c'est précisément ce qui arrive dans mon expérience.

Je m'occupe en ce moment de déterminer la densité de vapeurs du chlorure d'or, afin d'arriver à la connaissance exacte de l'équivalent de ce métal. Si je parviens à surmonter les difficultés que présente cette détermination, j'aurai l'honneur d'en communiquer le résultat à l'Académie.

La seule remarque relative à la volatilité du chlorure d'or remonte à Boile. En effet, on lit, dans le mémoire intitulé *Faits pour servir à l'histoire de l'or:* « Ce muriate distillé « donne de l'eau et de l'acide marin oxygéné fort abondam« ment. L'or reste mat et spongieux au fond de la cornue. *Les « vapeurs enlèvent du muriate d'or, mais fort peu*, ce qui avait « été remarqué par Boile. » (PROUST, *Journal de physique*, t. LXII, p. 132.)

Quelques faits observés sur le sucre interverti;

Par M. E.-J. Maumené.

La véritable nature du sucre interverti ne paraît pas encore bien connue. M. Dubrunfaut le considère comme formé de moitié glucose et moitié lévulose. J'ai observé divers faits contraires à cette opinion,

Voici d'abord comment je prépare du sucre interverti pur. Après avoir lavé du sucre candi parfaitement incolore avec de l'éther et de l'alcool absolu, successivement, j'ai fait dissoudre la poussière, que je tenais alors pour purifiée, dans quatre à cinq fois son poids d'eau distillée très-pure. Dans la solution, je verse un seul centimètre cube d'acide chlorhydrique fumant, qui suffit pour produire l'inversion de 1 kilogramme (et probablement de beaucoup plus encore), et je soumets le liquide à la température du bain-marie pendant trois ou quatre heures, jusqu'à ce qu'on observe un commencement de coloration. L'inversion est alors complète, comme on peut s'en assurer au saccharimètre. Pour enlever l'acide chlorhydrique, j'ajoute le poids nécessaire d'oxyde d'argent, avec un petit excès de 5 ou 6 milligrammes; je sépare le chlorure par le filtre, et, dans le liquide filtré, j'enlève la petite quantité d'argent dissoute, par l'addition de quelques gouttes d'hydrogène sulfuré; on filtre une seconde fois, et l'on n'a plus qu'à faire évaporer au bain-marie pour obtenir une masse un peu blonde de sucre interverti parfaitement pur.

Le sucre interverti préparé de cette manière ne tarde pas à offrir des cristaux de glucose, et à ressembler de la manière la plus complète à du miel blond ou à du sucre de raisin obtenu par l'évaporation du jus de raisin *purifié*. Il est neutre, d'une saveur extrêmement agréable, soluble sans aucun résidu quelconque, et me paraît représenter l'*espèce* dans toute sa pureté.

Voici maintenant ce qui arrive quand on cherche à analyser ce sucre par le moyen du sel ordinaire. On sait avec quelle facilité le glucose peut être uni au chlorure de sodium, avec le-

quel il donne des cristaux magnifiques dont M. Calloud a fait la découverte. J'ai pensé qu'on pourrait ainsi produire la séparation du glucose et du lévulose, au moins approximativement, et j'ai mêlé soigneusement du sucre interverti avec la quantité convenable de chlorure pour le convertir tout entier en glucosate et lévulosate, supposés de même composition.

La solution de sucre interverti et de sel a été évaporée d'abord au bain-marie, puis dans le vide par l'action de l'acide sulfurique (quelquefois dans l'air séché par cet acide). On obtient ainsi, en peu de temps, des cristallisations parfaitement belles, et une eau mère assez fluide malgré l'action prolongée de l'acide dessiccateur. Les cristaux peuvent être égouttés sous une cloche d'air sec, et privés exactement des dernières parties d'eau mère, en les tenant plusieurs jours sur des plaques de biscuits ou des fragments de vases poreux des piles.

En examinant attentivement toutes les circonstances de cette analyse, je suis porté à la considérer comme exacte. Le glucose me paraît être séparé en entier du lévulose qui forme l'eau mère, et dont on ne peut tirer ni cristaux de lévulosate ni cristaux de sel, même en tenant cette eau pendant plusieurs mois dans le vide sec.

Or, si cette analyse est exacte, elle conduit à une composition bien différente de celle que M. Dubrunfaut attribue au sucre interverti. La quantité totale du glucosate parfaitement cristallisé n'a jamais dépassé ni manqué d'atteindre 155 grammes, avec le sucre interverti résultant de 1,000 grammes de sucre ordinaire; et ces nombres correspondent à

gr.		
140,6	Glucose, $C^{12}H^{14}O^{14}$	ou 12,14
1017,3	Lévulose	87,86
1157,9	Sucre interverti	100,00

Peut-être désirera-t-on savoir que la composition du glucosate obtenu est bien celle des cristaux dont l'analyse a été faite antérieurement : je n'ai pas manqué de me poser cette question, et j'ai mis tous mes soins à la résoudre, car il faut dans ces études pousser les précautions jusqu'à l'extrême.

Le glucosate de chlorure de sodium extrait du sucre inter-

verti paraît, au premier abord, absolument identique à celui qu'on obtient avec le glucose de diabète; mais une étude attentive m'a fait découvrir une différence remarquable entre les deux composés, remarquable en ce sens qu'elle est le premier exemple fourni par le pouvoir rotatoire d'une différence de structure moléculaire, entre deux corps d'une même composition chimique et d'une forme cristalline identique.

Le glucosate provenant du sucre interverti contient très-exactement 13,3 pour 100 de chlorure, comme celui qui provient du sucre de diabète. Je l'ai constaté dans plusieurs analyses dont je crois inutile de citer les détails.

D'un autre côté, la forme cristalline a été jugée identique non-seulement par moi, mais par deux hommes des plus compétents, M. H. Sainte-Clâire Deville et le regretté M. de Senarmont, qui ont bien voulu examiner les premiers cristaux que je leur ai soumis en 1856. M. H. Sainte-Claire Deville, à qui je suis heureux d'exprimer une fois de plus mes remercîments, m'écrivait : « Leur forme primitive peut s'identifier » à la forme connue : ce qu'il suffit de rappeler pour ne laisser à cet égard aucun doute.

Cependant les cristaux tirés du sucre interverti ne sont pas absolument identiques, malgré leur identité de composition et leur *identité de forme primitive*, avec les cristaux tirés du sucre de diabète. Voici en quoi consiste la différence.

On sait que les cristaux tirés du sucre de diabète ont reproduit le curieux phénomène de la *déversion* rotatoire (1) observé par M. Dubrunfaut sur le glucose pur. Une solution de glucosate tiré du sucre de diabète peut, en sept heures, offrir la *déversion*, ou diminution de près de moitie du pouvoir rotatoire. Ce phénomène se retrouve dans les cristaux du sucre interverti, mais avec cette différence que la *déversion* s'effectue en une heure quarante-cinq minutes au lieu d'exiger sept heures, et cela quel que soit l'état de concentration de la solution mise en expérience. J'ai fait deux solutions :

L'une de 16^{gr},36 de glucosate dans 100 centimètres cubes

---

(1) Je ne vois pas de mot plus simple.

d'eau; le volume était 112 centimètres cubes et la densité 103,89 ;

L'autre de 9^{gr},178 de glucosate dans 100^{gr},062 d'eau ; le volume était 100^{cc},75 et la densité 103,46.

La première solution, faite avec les *cristaux entiers*, a été observée seulement un quart d'heure après la mise dans l'eau; la seconde, faite avec une *poussière fine*, n'a pas été plus de cinq minutes à s'effectuer et permettre l'observation. Voici les résultats :

16^{gr},86.		9^{gr},178.	
°	h m	°	h m
104	4,00 (?)	70	2,35
84	30	63	50
77	35	55,5	3, 5
70	40	49	20
66	45	43,5	35
63	50	41	50
62	55	39,5	4, 5
61	5,00	38	20
60	5	36	35
5[illegible]	15	36 le lendemain.	
58	40		
58 le lendemain.			

Ainsi, dans les deux, la vitesse de la *déversion* est la même et égale à près de moitié en une heure quarante-cinq minutes.

Elle est donc bien réellement très-différente de celle que présente le glucosate du sucre de diabète, qui emploie sept heures, et ne peut s'expliquer que par une liaison immédiate entre le pouvoir rotatoire et la forme particulière, la *combinaison cristallographique* de l'échantillon examiné. Les cristaux tirés du sucre interverti « peuvent s'identifier » avec ceux du diabète; mais, s'ils ont la même *forme primitive*, ils n'offrent pas la même *combinaison*, et cela suffirait pour annoncer une structure moléculaire différente, ce qui est bien vraisemblable, mais n'avait pas encore été signalé.

J'ajouterai que l'analyse du sucre interverti peut encore être tentée par un autre moyen dont je n'ai pas parlé en premier lieu, parce qu'il paraîtra sans doute moins sûr encore que le précédent : je veux parler de la séparation immédiate du glucose et du lévulose par un corps poreux.

Si l'on étend le sucre interverti (aussi desséché que possible, à 100 degrés) sur une plaque de biscuit, en quelques jours toute la partie liquide est absorbée, et le glucose solide reste sur la plaque. La séparation est si nette, le glucose paraît si blanc et si bien conservé dans l'état de cristallisation qui lui est ordinaire, qu'il semble être resté tout entier sur la plaque et n'avoir laissé dans celle-ci que du lévulose pur. Je sais combien il est difficile d'admettre une séparation complète entre deux corps de même formule; mais ce que je puis dire, c'est que la quantité de glucose obtenue par ce moyen correspond exactement à celle que le chlorure de sodium permet de séparer. Elle est toujours un peu inférieure à $\frac{1}{7}$ de la quantité de liquide sirupeux absorbé par la plaque.

Je saisirai cette occasion d'ajouter deux faits :

1° Le glucosate de NaCl soumis à l'action de la chaleur n'éprouve aucune altération avant 140 à 145 degrés. Il fond alors, et un peu plus tard devient bulleux, exhale l'odeur de caramel et perd de l'eau pure. Maintenu à 180 degrés, il perd 16 équivalents d'eau sur les 26 qu'il renferme. Il faut ensuite le chauffer à 240 degrés pour lui faire perdre 2 autres équivalents, et le réduire en NaCl et $C^{12}H^{4}O^{4}$, c'est-à-dire en *caramelin*. (Voir *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 422.)

2° Le sucre interverti conservé un certain temps présente quelques propriétés qui, je crois, n'ont pas été signalées.

Quand il a cristallisé, il offre une rotation à droite, ainsi que nous l'a appris Mitscherlich; mais j'ai observé qu'il offre en outre la *déversion* comme du glucose pur : c'est au moins ce que présente du sucre interverti préparé en 1856. Non-seulement il la présente dans son état ordinaire (avec tout son glucose cristallisé), mais on ne le ramène pas à l'état lévogyre en le faisant fondre au bain-marie. Voici les résultats obtenus avec deux solutions; la première, de $16^{gr},35$ de sucre inverti (conservé depuis près de quatorze ans) mis au volume de 100 centimètres cubes et observé immédiatement sans filtration; la seconde, de $16^{gr},35$ du même sucre chauffé au bain-marie pendant dix minutes, dissous, mêlé avec 5 grammes de noir lavé, filtré et examiné après cinquante minutes :

Sucre interverti.		Le même, liquéfié.	
o	h m	o	h m
25.	à 4,15	11.	à 3,25
20.	à 40	8,5.	à 40
12.	à 5,40	8.	à 50
8 le lendemain.		6.	à 4,25
		2.	à 5.30
		2 le lendemain.	
		2 après huit jours.	

La solution portée à l'ébullition (feu nu) ne change pas de degré. S'il revient ainsi peu à peu à l'état lévogyre indiqué par Biot, ce n'est qu'avec une excessive lenteur.

Sur la désinfection du sulfure de carbone ordinaire du commerce;

Par M. S. Cloez.

Le sulfure de carbone brut, obtenu par l'action directe du soufre sur le charbon de bois chauffé au rouge, contient toujours une certaine quantité de soufre en dissolution; on y trouve aussi de l'acide sulfhydrique, et, en le soumettant à la distillation à une température modérée, on constate dans le résidu la présence d'une matière semi-liquide, d'une odeur alliacée des plus désagréables. Cette matière présente les caractères de l'un des produits obtenus par M. Aimé Girard par l'action de l'hydrogène naissant sur la sulfure de carbone. Une portion de cette matière sulfurée passe à la distillation avec le sulfure de carbone, et il faudrait un grand nombre de rectifications pour obtenir un produit distillé à peu près pur.

Dans mon travail sur la détermination de la quantité de matière grasse contenue dans divers produits oléagineux, j'ai employé constamment le sulfure de carbone comme dissolvant; de tous les liquides neutres volatils, c'est celui qui donne les résultats les plus satisfaisants, mais à la condition de le débarrasser préalablement des matières étrangères qu'il contient.

Le procédé auquel j'ai eu recours pour purifier le sulfure de carbone destiné à mes expériences se trouve décrit dans une

note insérée au *Bulletn de la Société chimique de Paris* (nouvelle série, t. III, p. 43, 1865), et, de plus, dans une thèse soutenue à Paris, en 1866, pour obtenir le titre de pharmacien.

Voici la description de ce procédé (p. 11 de ma thèse) :

« On arrive à purifier parfaitement le sulfure de carbone en le mettant en contact pendant vingt-quatre heures avec 0,005 ou 1/2 pour 100 de son poids de sublimé corrosif réduit en poudre fine, en ayant soin d'agiter de temps en temps le mélange; le sel mercuriel se combine avec la matière sulfurée à odeur fétide, et la combinaison se dépose au fond du flacon; on décante alors le liquide clair, et on y ajoute 0,02 de son poids d'un corps gras inodore; on distille ensuite le mélange au bain marie à une température modérée, en ayant soin de bien refroidir les vapeurs, afin de les condenser complétement.

« Le sulfure de carbone ainsi purifié possède une odeur éthérée bien différente de celle du produit brut. On peut l'employer dans cet état pour le traitement des produits oléagineux. Il abandonne par évaporation la matière grasse, dans le même état que si elle avait été obtenue par la pression. »

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Toile emplastique à base de cantharidine;

Par M. Lissonde.

Dans une étude chimique et physiologique qu'il vient de publier sur la cantharidine, M. Lissonde indique le procédé suivant pour obtenir cette substance : on prend 50 grammes des parties molles (abdomen) du coléoptère à traiter; on les réduit en poudre grossière au moyen d'un moulin couvert; cette poudre est introduite dans une allonge en verre, munie d'un robinet, et laissée en contact pendant douze heures, avec environ son volume de chloroforme. Ouvrant ensuite le robinet, l'opérateur déplace par une dose nouvelle de dissolvant,

et les liqueurs réunies sont distillées au bain-marie dans une petite cornue en verre, jusqu'à consistance d'extrait mou; celui-ci, repris par le sulfure de carbone et jeté sur un filtre, abandonne la cantharidine dans un état de pureté suffisant pour qu'il soit possible d'en déterminer le poids. Ce poids est en moyenne de 4^{gr},60 par kilogramme.

A l'hôpital du Midi, M. Lissonde a vu très-souvent employer, pour obtenir une prompte vésication, une solution chloroformique de cantharidine au 3^{gr}. Mais comme agent de vésication, dit-il, rien ne saurait remplacer la toile emplastique préparée d'après la formule suivante, à laquelle l'auteur est arrivé après quelques tâtonnements :

Cire blanche.	45 grammes.
Huile d'olive.	28 —
Térébenthine.	24 —
Camphre.	1 gramme.
Cantharidine.	2 grammes.

On fait fondre la cire à une douce chaleur; on ajoute, à la fin seulement, les trois dernières substances; on agite et on laisse refroidir un instant; on coule alors ou on étend au pinceau cette masse emplastique sur des bandes de toile disposées à cet effet.

Par son application sur la peau, ce sparadrap détermine en quelques heures le soulèvement de l'épiderme et offre tous les caractères d'un bon vésicant; il se conserve sans altération, et son activité, sa rapidité d'action devraient peut-être en faire généraliser l'emploi.

Observations sur le peu de saveur sucrée de quelques pastilles;

Par M. Menières (d'Angers).

La fabrication des pastilles a pris, depuis un certain nombre d'années, entre les mains de quelques pharmaciens, une importance très-grande. Chaque fabricant veut les livrer au meilleur marché possible, et on est arrivé progressivement à donner des pastilles qui n'ont qu'un léger goût sucré.

La plus grande difficulté à vaincre, dans la préparation des

pastilles en grand, était la pulvérisation du sucre. Depuis qu'on trouve dans le commerce la *sciure* de sucre, ce résidu en poudre impalpable du sucre coupé à la mécanique, toute difficulté paraît avoir été levée pour pouvoir préparer des pastilles dans de bonnes conditions commerciales.

Aujourd'hui, nos pastilles ne sont plus ce qu'elles étaient autrefois. Ainsi, l'on tenait à les rendre diaphanes en ajoutant à la pâte quelques blancs d'œufs; tandis que maintenant elles ont un aspect mat, pâteux, d'une blancheur qui ne laisse rien à désirer.

Pour bien comprendre la différence qui existe, il suffit de les goûter pour remarquer l'absence de cette saveur qu'on recherche dans la pastille.

Notons toutefois que, de tout temps, la pulvérisation du sucre lui a fait perdre un peu de sa qualité sucrante, en proportion minime il est vrai, par rapport à l'indifférence qu'on remarque dans la sciure du sucre qu'on trouve aujourd'hui dans le commerce.

Il conviendrait donc de rejeter toutes pastilles faites ainsi, et comme maintenant on ne se sert pas d'autre sucre en poudre, il faut donc ou les accepter, ou mieux encore les préparer dans son laboratoire. Ce même sucre en poudre sert également à recouvrir les dragées médicinales; il n'y a là aucun inconvénient, puisque le goût est complétement caché par l'enveloppe.

Il reste à savoir pourquoi le sucre en poudre ou la sciure de sucre a perdu une grande partie de sa saveur sucrée : cela tient peut-être au frottement le long des scies circulaires de machine, à son contact prolongé, à la température élevée qui se dégage, à ce qu'une partie du sucre a subi un commencement de torréfaction. Il y aurait donc deux sucres d'espèce différente : l'un sucrant, et l'autre privé de sa saveur douceâtre. Telle est du moins l'opinion de M. Ménières. M. Bouchardat fait observer avec raison qu'il serait intéressant de vérifier si le sucre réduit en poudre par divers procédés présente des différences sous le rapport de son pouvoir moléculaire rotatoire.

(*Rép. de pharm.*)

Sur le saccharate de fer ;

Par M. F. Gerhard.

La méthode la plus simple, d'après Hayer, pour préparer le saccharure de fer consiste à prendre une quantité déterminée de perchlorure de fer, à en précipiter le fer à l'état d'hydrate de peroxyde, et à laver celui-ci. On ajoute ensuite une petite quantité d'ammoniaque caustique et l'on fait dissoudre à chaud dans du sirop de sucre. Par ce procédé, on peut obtenir des liqueurs contenant une quantité de fer déterminée. Tous les autres modes de préparation sont plus compliqués et plus coûteux.

Pour avoir ce produit dans un état de pureté plus grand, on le précipite par l'alcool, on le lave et on l'exprime, puis on le redissout dans une petite quantité d'eau. On répète trois fois la même opération ; le produit ainsi obtenu est humide, soluble dans l'eau et dans le sirop de sucre ; mais quand il a été complétement séché à l'air, il devient insoluble dans ces deux liquides. Le précipité humide contient une certaine quantité d'ammoniaque qu'il perd quand on le sèche ; c'est pour cela qu'il est soluble tant qu'il est humide. Le saccharate insoluble se dissout facilement quand on y ajoute de l'ammoniaque, et il redevient insoluble si l'on ajoute un acide pour neutraliser l'alcali. Mais une très-petite quantité d'alcali, potasse ou ammoniaque, en présence du sucre, suffit pour maintenir le saccharate de fer en solution.

Si, dans une solution non sucrée de saccharate de fer, on ajoute du chlorure de sodium, du nitrate de potasse ou tout autre sel analogue, le dépôt se forme plus rapidement. Si l'on emploie une grande quantité de sel, le précipité se forme même en présence d'une liqueur fortement alcaline.

En précipitant le saccharure de fer ammoniacal par l'aloool, et en ajoutant ensuite de la poudre de sucre, on obtient un mélange qu'on peut sécher complétement et même chauffer assez fortement sans le rendre insoluble. Cela tient probablement à ce que l'ammoniaque qui se dégage est absorbée par le sucre avec lequel elle contracte une combinaison assez stable.

On sait que le sucre en poudre et à l'état sec peut absorber jusqu'à 5 pour 100 de gaz ammoniac. En général, il est préférable d'avoir la substance médicamenteuse à l'état de pureté et sans mélange, mais ici l'addition du sucre présenterait des avantages incontestables. On peut faire bouillir les solutions de saccharate de fer sans les troubler, aussi longtemps que la liqueur renferme de l'ammoniaque.

(*Mon. scient.*)

Éther chlorique;

Par M. Breton.

M. Breton, professeur à l'École de médecine de Grenoble, nous communique la formule de cette préparation que l'on demande quelquefois en France, et qui est, paraît-il, prescrite fréquemment par la médecine anglaise. Nous ferons remarquer avec lui que le nom d'éther chlorique qu'elle porte est entièrement en dehors des règles de la nomenclature chimique et ne représente en aucune manière sa composition. Voici cette formule :

Chroroforme pur.	1 gramme.
Alcool rectifié à 90°.	10 grammes.

On emploie cette liqueur à la dose de 5 à 15 gouttes mêlées à un demi-verre d'eau. Ce mélange possède une saveur sucrée très-agréable et une action antispasmodique précieuse dans un grand nombre de cas.

Pommade contre l'amaurose;

Par M. le Dr Sichel.

Oxyde noir de cuivre.	1 gramme.
Axonge.	10 grammes.

On mêle avec soin sur un porphyre.

Pour onctions, quatre fois par jour, sur le front et les tempes, dans les cas d'amaurose provoquée par l'abus du tabac.

Une heure après la friction, enlever la pommade. Bains de pieds salés deux fois par semaine. — Après l'emploi de la pommade, promener sur le front et les tempes une série de vésicatoires volants. — Purgatifs répétés. T. G.

TOXICOLOGIE.

Rapport concernant l'empoisonnement de Jean Kinck par l'acide prussique; (1)

PAR M. ROUSSIN.

Après avoir établi la présence dans l'estomac et le duodénum, du bleu de Prusse, d'une très-petite quantité de sulfure de fer et d'une notable proportion de sulfate de potasse, M. Roussin poursuit ainsi :

Tous les organes provenant de l'autopsie du cadavre de Jean Kinck sont réunis ensemble et divisés rapidement en très-menus morceaux, que nous délayons aussitôt dans une quantité d'eau distillée suffisante pour faire de toute la masse une bouillie très-claire et capable de supporter l'ébullition. Cette matière est introduite dans une spacieuse cornue tubulée dont l'extrémité communique avec un réfrigérant de Liebig, lequel, au moyen d'un tube recourbé, pénètre lui-même dans un flacon rempli aux deux tiers d'une solution au vingtième d'azotate d'argent. La cornue étant installée sur un bain de sable, nous y introduisons, au moyen d'un tube en S adapté à la tubulure, 100 grammes d'acide sulfurique pur dissous préalablement dans 200 grammes d'eau distillée, et nous procédons immédiatement à une distillation très-ménagée. Au bout de deux heures d'ébullition soutenue, nous laissons refroidir l'appareil et nous constatons que dans le flacon renfermant la solution argentique il s'est produit un précipité d'une couleur brune assez foncée. Le précipité est lavé par décantation et recueilli avec soin; il présente les réactions suivantes : l'acide azotique

(1) *Annales d'hygiène et de médecine légale.*

étendu ne lui fait subir aucune altération; l'ammoniaque exalte sa teinte noire et en sépare une substance que l'addition de l'acide azotique sépare sous la forme de flocons blancs, caillebottés de chlorure d'argent, complétement insolubles dans l'acide azotique concentré et bouillant. Quant à la substance noire elle-même, nous avons reconnu sans peine qu'elle est exclusivement constituée par du sulfure d'argent. Aucune trace de cyanure d'argent n'a pu être décelée dans le précipité du chlorure argentique. Ces résultats complétement négatifs, touchant la présence de l'acide prussique dans les organes de Jean Kinck, inhumés depuis trois mois et envahis par la putréfaction, n'a rien qui doive surprendre, puisque les deux caractères les plus saillants de cet acide sont précisément son extrême volatilité et sa tendance à la décomposition en présence des matières alcalines et ammoniacales.

Les matières demeurées dans la cornue sont additionnées d'un grand excès d'acide sulfurique pur et concentré, carbonisées par les procédés ordinaires et soumises ensuite aux recherches méthodiques d'une analyse complète. Nous n'entrerons pas dans les détails de ces longues opérations, attendu qu'elles n'ont fourni que des résultats négatifs, et qu'aucune matière minérale toxique n'a pu être décelée.

Dans un de ses interrogatoires, antérieur de plus de trois semaines à la découverte du cadavre de Jean Kinck, l'inculpé Troppmann déclare avoir préparé lui-même de l'acide prussique, en distillant un mélange de trois parties de prussiate jaune, deux parties d'acide sulfurique et deux parties d'eau. Pour appareil distillatoire il dit avoir employé deux cornues dont la première, remplie du mélange, s'engageait par son bec dans le bec plus large de la seconde, destinée à servir de récipient, et, dans ce but, refroidie par l'apposition d'un linge mouillé. Pour chauffer la première cornue, l'accusé dit avoir fait usage d'une lampe à alcool.

Il est parfaitement certain qu'avec ces éléments et même avec l'appareil bizarre et grossier employé pour la distillation, on peut très-aisément se procurer de l'*acide prussique* dans un assez grand état de concentration et capable, à la dose de quelques centimètres cubes, de produire une mort presque instan-

née. Ce procédé est connu de tous les chimistes, et le plus généralement employé pour préparer l'acide prussique médicinal, attendu que l'acide produit par cette méthode est de tous celui qui se conserve le plus longtemps sans altération. Il convient encore d'ajouter que tous les éléments nécessaires à cette préparation redoutable, sont des produits chimiques vulgaires que tout marchand de couleurs délivre au premier venu, et qui sont journellement employés dans une foule d'opérations industrielles. Le seul point délicat de l'opération consiste à modérer l'application de la chaleur et à échauffer graduellement le fond de la cornue où se trouvent les matières réagissantes. Une température brusque ou trop élevée produit infailliblement de violents soubresauts dans la liqueur bouillante et provoque le jaillissement et le transport mécanique des matières fixes contenues dans le générateur; ces impuretés se mèlent alors, en plus ou moins grande proportion, à l'acide prussique distillé et souillent ce dernier produit. Or, ces substances secondaires, produites par la réaction de l'acide sulfurique étendu sur le prussiate jaune de potasse, sont depuis longtemps connues et étudiées; elles sont au nombre de trois: 1° du sulfate de potasse; 2° du sulfate de fer; 3° un composé désigné sous le nom de *ferrocyanure de potassium et de fer*, et qui se présente sous la forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau, jouissant de la propriété remarquable de bleuir spontanément au contact de l'air.

On comprend aisément ce qui devra se passer *post mortem* dans les organes digestifs de deux individus empoisonnés l'un avec de l'acide prussique pur, et l'autre avec de l'acide prussique préparé par une main inhabile et souillé par la projection des trois matières précédentes. Dans le premier cas, aucune coloration spéciale ne peut prendre naissance sur les muqueuses. Dans le second cas, au contraire, les trois produits fixes restent dans l'intérieur de l'estomac et y subissent les transformations naturelles que peut provoquer la fermentation putride. Le sulfate de potasse restera inaltéré; le sulfate de fer pourra, sous l'influence du carbonate et du sulfhydrate d'ammoniaque, se transformer partiellement ou totalement soit en oxyde de fer, soit en sulfure de fer, soit en un mélange de ces deux

composés. Enfin, de son côté, le *ferrocyanure de potassium et de fer*, subissant peu à peu le contact de l'air ordinaire, prendra une coloration bleue proportionnelle à sa quantité et aux variations de l'afflux de l'oxygène atmosphérique. Il est donc incontestable qu'après un certain temps d'inhumation, l'intérieur de l'estomac d'un individu empoisonné par l'ingestion d'acide prussique impur devra présenter une teinte bleue plus ou moins intense, due à la transformation en bleu de Prusse du *ferrocyanure de potassium et de fer*, primitivement blanc.

Ces faits exposés, il nous paraît impossible de n'être pas frappé de la signification précise que prend dans notre analyse la constatation matérielle et bien certaine dant l'estomac de Jean Kink : 1° d'une notable proportion de sulfate de potasse; 2° d'une petite quantité de sulfure de fer; 3° d'un bleu de Prusse très-divisé et uniformément répandu sur toute la muqueuse, c'est-à-dire précisément des trois produits secondaires qui, après avoir pris naissance dans la préparation de l'acide prussique, ont subi les réactions inévitables de l'inhumation cadavérique.

Conclusions. — Des constatations matérielles et résultats analytiques résumés dans ce rapport, nous concluons :

1° Qu'il n'existe actuellement aucune trace de poison, et spécialement aucune trace d'*acide prussique libre*, dans les organes extraits du cadavre de Jean Kinck;

2° Que les muqueuses de l'estomac et du duodénum sont pénétrées sur toute leur surface : 1° par une solution de sulfate de potasse; 2° par une petite quantité de sulfure de fer; 3° par du bleu de Prusse véritable, extrêmement divisé, c'est-à-dire par les trois produits fixes qui, après avoir pris naissance dans la préparation de l'acide prussique, ont subi les réactions ultérieures et inévitables de l'inhumation cadavérique;

3° Qu'il nous paraît dès lors extrêmement probable que Jean Kinck a réellement ingéré durant sa vie de l'acide prussique, préparé par la méthode révélée par l'inculpé Troppmann lui-même, mais souillé des impuretés que l'inexpérience de l'accusé ne lui a pas permis d'éviter.

MATIÈRE MÉDICALE.

Note sur quelques produits de la Nouvelle-Calédonie;

Par M. J. Léon Soubeiran.

Nous devons à l'obligeance de M. Bavay, pharmacien de la marine, qui a fait un séjour prolongé à la Nouvelle-Calédonie, plusieurs produits de cette colonie, sur lesquels nous désirons appeler l'attention de la Société de pharmacie.

Les indigènes désignent sous le nom d'*Oudiépé* une résine qu'ils obtiennent par la mastication des bourgeons des *Gardenia oudiépé*, Vieill., *edulis*, Vieill., et *sulcata*, Gaertn., et qu'ils emploient à boucher les fissures de leurs flûtes, ou à calfater leurs pirogues. Ce produit jaunâtre ou jaune soufre, aromatique, nauséabond, presque inodore, offre une cassure vitreuse, très-facile et très-nette à la température ordinaire, mais devient malléable, comme de la cire, dès que celle-ci s'élève. Une partie des échantillons, que nous avons reçus de M. Bavay, est en fragments compactes, qui ont été recueillis sur les bourgeons agglomérés, récoltés un à un, tandis qu'une autre portion, qui se présente sous l'aspect d'une poudre jaunâtre, provient du battage des feuilles, rapidement séchées au soleil. Tout nous fait penser que l'*Oudiépé* de la Nouvelle-Calédonie pourrait être appliqué aux mêmes usages que le *Dikkamali* des Indiens, fourni par les *Gardenia gummifera*, L., et *lucida*, Roxb.; les branches et les bourgeons de ces deux dernières plantes laissent exsuder, par des incisions, des gouttelettes résineuses, de couleur vert olive, comparées par les Anglais à l'élémi, et dont ils se servent, dans leurs hôpitaux de l'Inde pour préserver les blessures de l'action des insectes (Cleghorn), ou pour masquer l'odeur de la suppuration (Gibson).

Les troncs des *Dammara Moorii*, Lindl., *ovata*, Moore, et *lanceolata* (*Dieou* des Néo-Calédoniens), laissent découler

abondamment une résine blanc jaunâtre ou jaune aromatique par la pulvérisation, très-friable, à cassure nette, brillante, aussi dure que la colophane. Cette résine *Kaori* (*Cowrie, Wari*, des Néo-Zélandais, *Cowdie* des Anglais) donne. par la distillation, une essence d'une odeur assez agréable; elle est soluble dans l'alcool, et pourrait fournir un vernis pour les arts. Elle n'est guère usitée, par les indigènes, que pour vernir leurs poteries grossières ou pour s'éclairer, car elle brûle avec une flamme très-claire et une odeur aromatique. On dit que les feuilles, tombées en automne, donnent, par leur décomposition sous l'influence de la chaleur et de la pluie, une couche résineuse qui s'augmente, chaque année, d'un strate. On ne doit pas confondre le *Kaori* avec le *Dammar* des bazars du Bengale, qui, fourni par le *Shorea robusta*, Roxb., est entièrement transparent, incolore ou jaune plus ou moins foncé, insipide, inodore, incomplétement soluble dans l'alcool, et qui est entièrement soluble dans l'éther, la térébenthine et les huiles fixes : l'usage de ce *Dammar* aux Indes est comme substitutif aux résines de nos pins.

Le *Morinda tinctoria*, Roxb. (*citrifolia?*) fournit l'écorce de ses racines, de laquelle M. Bavay a retiré de l'alizarine, et qui, réduite en fragments et bouillie avec les feuilles d'une myrtacée, voisine du *Barringtonia*, donne une couleur rouge, employée par les indigènes à teindre en rouge leurs tresses de poils de roussettes.

Le *Peziza auricula Judæ*, assez commun par moments sur les arbres en décomposition de la Nouvelle-Calédonie, est desséché par quelques industriels, qui l'exportent en Chine, pour y servir d'aliment, disent les uns, pour entrer dans la préparation de la laque, disent les autres.

On retire de l'écorce aromatique de l'*Ocotea aromatica* une essence d'une odeur agréable, mais qui diffère sensiblement de l'odeur de l'écorce même : de couleur jaunâtre, d'une odeur qui rappelle en même temps celle de l'absinthe et celle du sassafras, cette essence a une odeur aromatique forte.

Le *Santalum austro-caledonicum*, Vieill. (*Tibean* des Néo-Calédoniens), autrefois très-abondant dans l'île, y est aujourd'hui devenu très-rare, en raison de l'exploitation exagérée qui en a

été faite pour son bois citrin, très-odorant et de très-bonne qualité; on n'exploite plus guère que les souches et les racines, autrefois dédaignées, et ses nombreux rejetons et jeunes pousses sont malheureusement, fréquemment détruits par les incendies volontaires des indigènes. Il fournit une essence très-agréable, jaune.

Le santal est souvent, en raison de sa rareté, remplacé par le bois du *Myoporum tenuifolium*, Forst., qui est très-agréablement odorant dans sa cassure fraîche, mais qui perd rapidement son odeur suave.

L'*Andropogon Schænanthus*, L., abondant dans les prairies de la Nouvelle-Calédonie, y est cultivé par les indigènes, qui pensent que sa présence dans les champs d'ignames donne un bon goût aux tubercules, et qui l'emploient dans les dérangements d'entrailles, auxquels ils sont très-sujets. Il donne, par la distillation de ses tiges et de ses feuilles, une eau aromatique, qui est employée avec avantage dans le traitement des ulcères et des rhumatismes (Vieillard).

L'essence d'*Andropogon* est suave, aromatique, d'une odeur qui rappelle celle du *Geranium*, a une saveur piquante et agréable, un peu amère, et est plus légère que l'eau. L'*Andropogon Schænanthus* se rapproche beaucoup du *Lemon Grass* des Anglais, *Andropogon citratum*, D. C., et surtout de l'*Andropogon pachnodes*, Trin., dont l'essence est usitée, aux Indes, dans les affections intestinales et les embarras gastriques, ou en embrocation dans les rhumatismes et névralgies.

De tous les produits que fournit la Nouvelle-Calédonie, le plus intéressant est certainement le *Melaleuca viridiflora*, Gaertn., ou *Niaouli*, sur lequel M. Bavay a présenté, l'année dernière, une dissertation à l'École de pharmacie. Très-abondant dans toute la Nouvelle-Calédonie, où on le trouve toujours isolé de toutes autres espèces végétales, cet arbre fournit aux indigènes son écorce, qui offre une partie subéreuse divisée en nombreux feuillets très-minces, qu'ils emploient à divers usages, pour garnir l'intérieur de leurs cases, calfater les coutures de leurs pirogues, faire des torches, etc. Les feuilles de *Niaouli* sont usitées comme condiment par les soldats et colons; elles donnent, par distillation, une essence incolore ou jaune,

plus légère que l'eau (brute, elle a une densité de 0,915); son odeur est très-âcre, aromatique, et rappelle celle de l'huile de Cajeput, sa saveur est chaude et piquante; elle est peu volatile, soluble dans l'eau et plus dans l'alcool. Cette essence ne présente jamais, quand elle a été bien préparée, la coloration verte si fréquente dans les huiles de Cajeput, et qui est quelquefois due à du cuivre accidentel ou introduit sciemment. M. Bavay, qui se la procurait par la distillation de 10 kilogrammes de feuilles, a obtenu 200 grammes d'essence environ (250 quand il faisait usage d'une eau ayant déjà servi à une opération) : ayant essayé de la colorer avec de la chlorophylle, il obtint des teintes brunes, et jamais la couleur verte claire caractéristique. Il semble résulter de quelques faits, que cette essence pourrait acquérir sa coloration verte après un certain temps de préparation, peut être par suite de la formation d'une oléorésine, résultant de son oxydation. L'essence de *Niaouli* a été employée avec avantage, à l'extérieur, contre les douleurs rhumatismales par M. Bavay.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 2 FÉVRIER 1870.

Présidence de M. MIALHE.

M. le Président remet à M. Jeannel, récemment élu, son diplôme de membre résidant.

La Société reçoit : 1° une lettre de M. E. Jenkins, de Louisville, qui remercie la Société de lui avoir décerné le titre de correspondant étranger.

2° Une lettre de M. James Collins, de Londres, qui demande le titre de membre correspondant étranger. Sa demande est accompagnée d'une brochure : *On india rubber*. M. Cap présente, comme candidats au même titre, MM. Olislaeger et Van Pelt, l'un président, l'autre secrétaire de la Société de pharmacie d'Anvers. MM. Mayet et Léon Soubeiran, sont désignés pour examiner les titres de ces candidats et en faire un rapport à la Société.

3° Une lettre de M. Gonod, secrétaire de la Société des Pharmaciens du Puy-de-Dôme et de la Corrèze, qui invite la Société à se faire représenter au 14ᵉ Congrès des Sociétés de Pharmacie de France, dont la session se tiendra à Clermont-Ferrand, dans la deuxième quinzaine d'août 1870. Les questions soumises à la discussion sont les suivantes : *A.* Questions d'intérêt professionnel. 1° De la formation d'une Société de prévoyance et de secours mutuels des Pharmaciens de France. 2° Code des devoirs professionnels des pharmaciens et des élèves en pharmacie. 3° Rechercher sous quels rapports la pharmacie peut trouver avantage à ressortir au Ministère de l'instruction publique. *B.* Questions scientifiques pour lesquelles des récompenses sont proposées : 1° Une étude de la récolte de l'année qui précède la réunion du Congrès au point de vue du rendement, de la qualité et de l'influence sur l'hygiène publique. 2° Tout travail scientifique inédit ayant rapport aux sciences pharmaceutiques. Les auteurs des mémoires scientifiques sont tenus de ne pas se faire connaître. Leurs mémoires et leurs noms renfermés sous plis cachetés avec épigraphes seront déposés avant le 25 juillet chez M. Gonod, pharmacien à Clermont-Ferrand.

La Société reçoit les ouvrages imprimés ci-après : un livre in-8°, offert par les amis de M. Millon, et particulièrement par M. Lefort, ayant pour titre : *Millon, ses travaux de chimie et ses études économiques sur l'Algérie*; une brochure de M. Scoutetten, sur l'histoire chimique et thérapeutique du chloral : le bulletin de la Société des Pharmaciens de la Loire-Inférieure (2ᵉ, 3ᵉ, 4ᵉ trimestre 1869); *The Chemist and Druggist*; le Journal de chimie médicale; le Journal de pharmacie et de chimie; 4 numéros d'*El restaurador pharmaceutico*; la Revue d'hydrologie médicale; le Journal de pharmacie d'Anvers; le Bulletin de la Société de Pharmacie de Bordeaux; le Bulletin de la Société de Pharmacie de Bruxelles; le Compte rendu de la 13ᵉ section du Congrès des Sociétés de Pharmacie de France, tenue à Nantes en 1869.

M. Stanislas Martin offre à la Société un échantillon de la moelle de l'*Aralia papyracea* (Araliacées), qui sert en Chine à

fabriquer le papier de riz. M. Léon Soubeiran en propose d'autres échantillons.

M. Stan. Martin adresse également une note manuscrite sur l'*Emploi de l'acide hypophosphorique dans l'agriculture pour détruire les insectes.*

M. Poggiale fait part de ses expériences sur la présence de l'acide cyanhydrique dans la fumée du tabac; contrairement aux assertions de M. Vogel, MM. Poggiale et Marty ont constaté la non-existence de l'acide cyanhydrique dans les produits de la combustion du tabac. M. Poggiale fait remarquer à ce sujet que le papier Schœnbein, dont s'est servi M. Vogel, est un réactif infidèle, et que la coloration bleue de ce papier ne suffit pas pour affirmer la présence de l'acide cyanhydrique.

M. Bussy rend compte des expériences de M. H. Sainte-Claire Deville, par lesquelles ce chimiste tend à rejeter du langage scientifique l'expression *état naissant*. Si le zinc, l'étain mis au contact de l'acide azotique donnent de l'azotate d'ammoniaque, ce n'est pas, comme on le dit ordinairement, parce que l'hydrogène et l'azote se trouvent à l'état naissant, mais bien parce qu'ils le sont dans des conditions spéciales, que M. H. Deville a nettement déterminées, et que l'on peut éviter radicalement.

M. Bussy rend également compte d'un travail présenté à l'Académie des sciences par M. Frémy, et dans lequel ce chimiste explique les pertes considérables auxquelles donne lieu, dans la fabrication de l'acide sulfurique, l'emploi de l'acide azotique, dont l'usage devrait être pour ainsi dire indéfini.

Ces deux communications donnent lieu à une discussion à laquelle prennent part successivement MM. Dubail, Jungfleisch, Roussin.

M. Bourgoin expose les résultats de ses expériences sur l'électrolyse de l'acide oxalique (renvoyé au *Journal de pharmacie*).

M. F. Boudet rend compte d'une communication faite à l'Académie de médecine sur l'absorption des dissolutions métalliques dans les bains, par M. le docteur Brémond. Il résulte de ce travail:

1° Que dans le bain d'eau chargée d'iodure de potassium

l'absorption cutanée est nulle tant que la température de l'eau ne dépasse pas 37 degrés centigrades, et qu'il faut atteindre 38 degrés et prolonger le bain pendant trente minutes pour obtenir un commencement d'absorption cutanée;

2° Qu'à la suite d'un bain de vapeur d'eau chargée d'iodure de potassium, prolongé pendant trente minutes à la température de 45 degrés, on trouve des traces d'iodure dans les urines des malades;

3° Que l'absorption par la peau est possible à 34 et 36 degrés dans un bain d'eau chargée d'iodure potassique, mais à la condition de préparer la peau du malade par l'emploi préalable d'un bain de vapeur suivi d'un savonnage et de frictions énergiques qui débarrassent la peau de l'enduit sébacé.

Sans vouloir engager une discussion à ce sujet, M. Roussin croit devoir porter à la connaissance de la Société le fait suivant qu'il a eu l'occasion d'observer tout récemment : lorsqu'on plonge le bras dans une solution aqueuse contenant 1/200 de son poids de sulfate d'atropine, cette solution étant d'ailleurs recouverte d'huile pour empêcher que le liquide ne vienne cristalliser par évaporation sur la partie du bras qui est hors de l'eau, on remarque que l'immersion peut être prolongée pendant un temps assez long sans qu'il se produise aucune dilatation de la pupille. On peut donc admettre qu'il n'y a point eu d'absorption. Au contraire, lorsque le bras étant parfaitement sec, on vient à le frotter avec un mélange pulvérulent formé de 1 partie de sulfate d'atropine et 199 parties d'amidon, on voit au bout d'un temps relativement court (35 minutes), les deux pupilles du patient éprouver une vive dilatation, et manifester ainsi l'absorption du médicament.

M Lefort cite un cas où, après l'admistration de bains de sublimé corrosif, un bain sulfureux aurait amené une absorption notable accusée par un commencement de salivation mercurielle.

M. L. Soubeiran, à la suite de ses diverses communications sur l'introduction des *cinchona* à Java, aux Indes anglaises, à l'île Sainte-Hélène, etc., annonce qu'il vient de recevoir de M. le gouverneur de la Jamaïque des renseignements sur l'état actuel de la culture du quinquina dans cette colonie. D'après

ces renseignements, le succès aurait répondu aux soins de M. Thompson. M. L. Soubeiran ajoute qu'aux environs de Cordoba (Mexique) des expériences ont été tentées par M. Niéto, lesquelles s'annoncent très-bien. De nouveaux essais sont faits à l'île de la Réunion.

M. Roussin présente des échantillons de divers alcaloïdes des quinquinas. Il annonce avoir vérifié que la quinidine pure, cristallisée dans l'alcool, produit, par l'addition successive du chlore et de l'ammoniaque, la coloration verte que M. André a découverte le premier pour caractériser la quinine. La quinidine donne un sulfate dont la solution est fluorescente comme celle du sulfate du quinine. M. de Vrij a donc bien raison d'affirmer que cette coloration se produit également pour la quinidine et pour la quinine, ce qui avait été dit tout d'abord par M. Pasteur, mais mal interprété depuis par d'autres chimistes. Ce qui différencie bien ces deux alcaloïdes est leur pouvoir rotatoire de sens contraire : la quinine tourne à gauche de 127 degrés pour le rayon rouge, tandis que la quinidine tourne à droite de 110 degrés pour le même rayon. La cinchonine dévie de 190 degrés vers la droite le plan de polarisation du rayon rouge, tandis que la cinchonidine dévie de 145 degrés vers la gauche le plan de polarisation du même rayon. De plus, ces deux derniers alcaloïdes ne se colorent pas par le chlore et l'ammoniaque.

Pour retrouver des traces de quinidine dans un mélange d'alcaloïdes, M. de Vrij s'est servi d'une solution d'iodure de potassium. Ce réactif produit dans les solutions de sulfate de quinidine un précipité grenu que l'agitation fait déposer rapidement, tandis que les sulfates de quinine, de cinchonine et de cinchonidine donnent des iodhydrates beaucoup plus solubles que celui de quinidine.

M. L. Soubeiran annonce que des expériences sur la valeur thérapeutique des divers alcaloïdes du quinquina sont pratiquées en ce moment dans l'Inde anglaise.

M. Planchon dit que le quinquina à quinidine de la Nouvelle-Grenade est réputé bon fébrifuge.

La quinoïdine, est un mélange résinoïde, incristallisable, jouissant de toutes les qualités d'un alcaloïde impur, de la

saveur amère et des qualités fébrifuges de la quinine. M. de Vrij s'occupe d'en envoyer des quantités considérables dans les Indes hollandaises où des essais thérapeutiques ont déjà donné d'excellents résultats. — Ce produit figure dans diverses pharmacopées allemandes; il est retiré des eaux mères de cristallisation du sulfate de quinine, après séparation des matières résineuses.

M. Husson lit un mémoire sur la proportion d'osséine des os fossiles.

M. Jungfleisch lit un rapport sur un nouveau procédé de dosage des alcaloïdes des quinquinas dû à M. Carles. Renvoyé au *Journal de pharmacie et de chimie*.

M. Jungfleisch lit un rapport sur les expériences que la commission nommée dans la dernière séance a dû faire pour établir l'identité ou la non-identité de l'hydrate de chloral suivant qu'il est obtenu par le procédé de M. Dumas, mis récemment en pratique par M. Personne, ou par le procédé modifié que M. Roussin a indiqué dans une des dernières séances de la Société. La commission conclut que le produit présenté par M. Personne est bien l'hydrate de chloral, ayant la composition $C^4HCl^3O^2,2HO$, tandis que le produit présenté par M. Roussin est une combinaison de 1 équivalent de chloral et de 1 quivalent d'alcool ayant la formule $C^4HCl^3O^2,C^4H^6O^2$. Les deux corps sont très-distincts par leurs caractères, particulièrement par leurs points d'ébullition et leur richesse en chlore. Ce rapport est renvoyé à la rédaction du *Journal de pharmacie et de chimie*.

La séance est levée à quatre heures trois quarts.

CHRONIQUE. — VARIÉTÉS.

Banquet. — Dans la réunion annuelle du Comité de rédaction du *Journal de pharmacie et de chimie*, qui a ordinairement lieu dans le courant de février, voici dans quels termes

M. Cap a rappelé le souvenir de M. Boullay, son dernier président, décédé en décembre 1869 :

« Je propose de porter un toast à la mémoire de M. Boullay, notre regretté doyen qui, pour la première fois depuis plus d'un demi-siècle, fait défaut à cette réunion confraternelle, qu'il présida si longtemps, et qui était resté le dernier survivant des fondateurs de notre recueil; M. Boullay, qui, outre les perfectionnements réels dont l'art lui est redevable, se signala toujours par son zèle pour les intérêts moraux et scientifiques de la pharmacie, par ses sentiments généreux et vraiment libéraux, par l'appui constant qu'il sut offrir à tous ceux qu'il jugea capables d'honorer la profession, et qui laissera toujours parmi nous un souvenir de reconnaissance et de vénération. — A la mémoire de M. Boullay ! »

Par decret impérial, en date du 5 novembre dernier, le comité consultatif d'hygiène publique vient d'être réorganisé sur les bases suivantes :

Art 1[er]. Le comité consultatif d'hygiène publique, institué près du ministère de l'agriculture et du commerce, est chargé de l'étude et de l'examen de toutes les questions qui lui sont renvoyées par le ministre, spécialement en ce qui concerne :

Les quarantaines et les services qui s'y rattachent;

Les mesures à prendre pour prévenir et combattre les épidémies et pour améliorer les conditions sanitaires des populations manufacturières et agricoles;

La propagation de la vaccine;

L'amélioration des établissements thermaux et les moyens d'en rendre l'usage de plus en plus accessible aux malades pauvres ou peu aisés;

Les titres des candidats aux places de médecins-inspecteurs des eaux minérales;

L'institution et l'organisation des conseils et des commissions de salubrité;

La police médicale et pharmaceutique;

La salubrité des ateliers;

Le comité d'hygiène publique indique au ministre les questions à soumettre à l'Académie impériale de médecine.

Art. 2. Le comité consultatif d'hygiène publique est composé de dix-huit membres.

Sont de plein droit membres du comité :

1° Le directeur des affaires commerciales au ministère des affaires étrangères ;

2° L'inspecteur du service de santé militaire ;

3° L'inspecteur général du service de santé de la marine ;

4° Le directeur général des douanes ;

5° Le directeur de l'administration générale de l'Assistance publique ;

6° Le secrétaire général du ministère de l'agriculture et du commerce ;

7° Le directeur du commerce intérieur ;

8° L'inspecteur général du service sanitaire ;

9° L'inspecteur général des Écoles vétérinaires.

Le ministre de l'agriculture et du commerce nomme les neuf autres membres du comité qui sont pris, savoir :

Deux parmi les conseillers d'État ou administrateurs ; quatre parmi les docteurs en médecine ; un parmi les ingénieurs des ponts et chaussées ou des mines ; un parmi les architectes ; un parmi les chimistes.

En cas de vacances, la nomination de ces membres est faite sur une liste de trois candidats présentés par le comité.

Le président est nommé directement par le ministre.

Art. 3. Un secrétaire, ayant voix délibérative, nommé par le ministre, est attaché au comité.

Le chef du bureau de la police sanitaire et industrielle assiste aux séances du comité, avec voix consultative.

Un auditeur au conseil d'État peut être attaché, avec voix consultative, au secrétariat du comité.

Le ministre peut en outre autoriser à assister, avec voix délibérative ou consultative, d'une manière permanente ou temporaire, aux séances du comité, les fonctionnaires dépendant de son administration et dont les fonctions sont en rapport avec les questions de la compétence du comité.

Le ministre peut aussi nommer membres honoraires du comité des personnes qui en ont fait partie.

Art. 4. Les membres présents aux séances du comité ont

droit, pour chaque séance, à des jetons dont la valeur est fixée par arrêté du ministre.

Le secrétaire du comité ne reçoit pas de jetons de présence; il touche un traitement annuel qui sera fixé par arrêté du ministre.

Art. 5. Le comité se réunit une fois par semaine. L'ordre et le mode de ses délibérations sont réglés par des arrêtés du ministre.

Art. 6. Les membres du comité ne pourront faire partie d'aucun autre conseil ou commission de salubrité ou d'hygiène publique, soit de département, soit d'arrondissement.

Art. 7. Notre décret susvisé du 23 octobre 1856 est et demeure rapporté.

Art. 8. Notre ministre secrétaire d'État au département de l'agriculture et du commerce, est chargé du présent décret, qui sera inséré par extrait au *Bulletin des lois.*

Fait au palais de Compiègne, le 5 novembre 1869.

Par arrêté de S. Ex. M. le ministre de l'agriculture et du commerce, sont nommés membres du comité consultatif d'hygiène publique :

MM. Tardieu (Ambroise), membre de l'Académie impériale de médecine. Bussy, directeur de l'École supérieure de pharmacie, membre de l'Académie des sciences et de l'Académie impériale de médecine. Wurtz, membre de l'Académie des sciences, professeur à la Faculté de médecine de Paris, doyen de ladite Faculté. Lhéritier, docteur en médecine, ancien médecin-inspecteur de l'établissement thermal de Plombières. De Boureuille, conseiller d'État. Vaudremer, ancien chef de bureau du service sanitaire. François, inspecteur général des mines. Isabelle, architecte, inspecteur des Écoles impériales d'arts et métiers, et des établissements thermaux et sanitaires de l'État. Ville (Georges), professeur au Muséum d'histoire naturelle.

Sont nommés membres honoraires du comité :

MM. Dubois (d'Amiens), secrétaire perpétuel de l'Académie de médecine; Baumes, ancien conseiller d'État.

M. Tardieu (Ambroise) est nommé président dudit comité.

M. Amédée Latour, docteur en médecine, est nommé secrétaire du comité, avec voix délibérative.

M. le vicomte de Luppé, auditeur au conseil d'État, est attaché au secrétariat dudit comité, avec voix consultative.

— Par décret impérial, et sur la proposition de M. le ministre de l'instruction publique, M. Bouis, docteur ès sciences, agrégé près de l'École supérieure de pharmacie de Paris, chef des travaux chimiques de l'Académie de médecine, a été nommé professeur de toxicologie à ladite école.

— Par un autre décret, en date du 24 decembre 1869, et sur la proposition de M. le ministre de la guerre, M. Robillard (Eugène-Robert), pharmacien principal de première classe, à Vincennes, a été promu au grade d'officier de la Légion d'honneur. Chevalier du 8 décembre 1855; 37 ans de services; 11 campagnes.

— Par décret impérial en date du 16 février, M. Décujus, pharmacien de première classe de la marine, a été nommé chevalier de la Légion d'honneur.

École de pharmacie de Strasbourg. — M. Schmitt, chargé des fonctions d'agrégé à l'École supérieure de pharmacie de Strasbourg, est chargé provisoirement du cours d'histoire naturelle à ladite école, en remplacement de M. Kirschleger, décédé.

Du danger de formuler les prescriptions médicales en chiffres, au lieu de les formuler en toutes letres. — Une petite fille, âgée de dix-huit mois, était indisposée depuis près de deux mois, par suite du travail de la dentition, sans que son état donnât des craintes sérieuses; elle avait des selles liquides et glaireuses, et, dans le but de modifier la sécrétion intestinale, un médecin appelé auprès de cette enfant prescrivit une poudre formulée de la manière suivante :

Calomel.	0,05
Extrait thébaïque.	0,005
Sucre pulvérisé.	0,20

A diviser en cinq paquets à donner d'heure en heure.

L'ordonnance fut portée chez un pharmacien qui, pendant

une carrière de trente-quatre ans, justement honoré de l'estime et de la confiance générales, n'avait jamais eu à déplorer un accident dans l'exécution des prescriptions qui lui avaient été confiées. L'élève chargé de préparer les paquets mit dans chacun d'eux 1 centigramme d'opium au lieu d'un milligramme. L'enfant en prit quatre à une heure d'intervalle et succomba neuf heures après. Il est possible que l'affaiblissement résultant d'une maladie qui durait depuis environ deux mois ait hâté l'effet de l'opium; mais, d'après les détails qui m'ont été donnés, il n'y a malheureusement pas le moindre doute à soulever sur la cause de la mort.

On m'a soumis l'ordonnance; elle est irréprochable, sous le rapport de la netteté avec laquelle les chiffres sont tracés. L'erreur de l'élève en pharmacie ne peut s'expliquer que par le fait que l'ordonnance était écrite en chiffres et non pas en lettres. S'il avait lu :

Calomel.	Un centigramme.
Extrait thébaïque.	Un milligramme.
Sucre.	Quatre centigrammes.

Pour un paquet.

Faites cinq paquets semblables, il n'aurait pas commis une erreur qui a coûté la vie à une enfant unique.

Le but de cette triste communication serait atteint, si tous les praticiens de France renonçaient désormais à écrire dans leurs ordonnances les quantités en chiffres. Il n'y a aucun motif valable pour le faire, tandis que le seul fait que je viens de signaler doit suffire pour faire abandonner cette pratique dangereuse. Il serait désirable que les professeurs de thérapeutique enseignassent en quoi cette manière de formuler est mauvaise, et que les chefs de service dans les hôpitaux exigeassent de leurs élèves d'écrire en lettres les quantités dans les ordonnances qu'ils leur dictent. (*Union médicale.*) P. A. G.

Fabrication du manganate de chaux pour la production économique de l'oxygène et des composés oxygénés; par M. Delaurier. — Le manganate de chaux CaO, MnO^3

peut se produire directement en chauffant ensemble un oxyde quelconque de manganèse réduit en poudre donnant un équivalent de métal et un équivalent de chaux délitée ou de craie en poudre. Mais il importe que les deux corps soient mélangés intimement et chauffés au rouge sous l'influence du contact de l'air en renouvelant les surfaces pour que l'absorption de l'air soit plus complète.

Ce composé est insoluble dans l'eau; il se forme bien plus facilement que les manganates de soude et de potasse par le manganèse et la soude ou la potasse caustique, parce que ces manganates étant un peu fusibles, ils présentent moins de surface à l'air pour l'oxydation.

Ce procédé a l'avantage de fournir, à bas prix, un composé qui peut servir à la production de l'oxygène pour l'éclairage oxyhydrique par le procédé ordinaire; il peut servir aussi dans les laboratoires comme agent d'oxydation très-puissant.

On peut obtenir aussi de l'oxygène en versant un équivalent d'acide sulfurique pour déplacer la chaux à l'état de sulfate mélangé d'hydrate de protoxyde de manganèse hydraté. Deux équivalents d'oxygène se dégagent.

La manganate de chaux peut se fabriquer très-économiquement en utilisant les sels de maganèse qui se perdent dans plusieurs industries.

Souscription Sars.

La science vient de perdre un grand naturaliste, M. Sars. C'est à lui qu'on doit surtout la connaissance de ce fait si étrange de la génération alternante; c'est lui aussi qui a montré encore vivantes au fond des mers norwégiennes des espèces animales qu'on croyait caractériser des périodes géologiques depuis longtemps écoulées.

M. Sars laisse sans ressources une très-nombreuse famille (neuf enfants). La *Revue des cours scientifiques* ouvre une souscription publique pour soulager cette grande infortune. En quelques jours, avant toute publicité, on a déjà réuni plus de 4,000

francs parmi les savants de Paris, qui se font le plus grand honneur par ce généreux empressement à secourir la famille d'un confrère étranger.

Il y a là une excellente application de l'initiative individuelle que le public ne manquera pas de soutenir en s'inscrivant à la suite des maîtres de la science française. Les listes seront publiées dans la *Revue*.

On souscrit au bureau de la *Revue des cours scientifiques*, 17, rue de l'Ecole-de-Médecine. — A Paris, la *Revue* fait toucher à domicile. De province, on est prié d'envoyer les souscriptions en mandats ou en timbres-poste.

NÉCROLOGIE.

Discours prononcé aux obsèques de M. Robinet par M. Lefort, au nom de la Société de pharmacie de Paris.

Messieurs,

La Société de pharmacie de Paris, si récemment éprouvée par la mort de son vénérable doyen, vient de nouveau exprimer sa profonde douleur devant cette tombe qui s'ouvre pour recevoir un de ses membres les plus éminents.

Singulier rapprochement de la destinée! M. Boullay et M. Robinet morts à un mois de distance seulement, aussi assidus l'un que l'autre à nos séances, tous les deux au faîte de la pharmacie, ont eu le rare privilége de siéger pendant un demi-siècle environ dans la Société de pharmacie, et de conserver jusqu'à la fin de leur carrière un amour pour les sciences qui ne s'est pas démenti un seul jour.

Je n'ai pas pour mission d'apprécier en ce moment toutes les grandes qualités de l'homme de bien que nous avons perdu; cette tâche sera certainement remplie par une voix plus autorisée que la mienne; mais ce que la Société de pharmacie revendique dans M. Robinet, c'est le pharmacien, c'est le savant

qui, pendant quarante-sept ans, lui a appartenu et dont elle était fière à tous les titres.

Stéphane Robinet est né à Paris le 6 décembre 1796. De 1807 à 1811 il fit la plus grande partie de ses études classiques au collége impérial de Worms (Allemagne), et il revint ensuite à Paris, passer une année au collége Saint-Louis.

A la fin de l'année 1812, le jeune Robinet, qui se sentait déjà un goût très-prononcé pour l'étude des sciences physiques et naturelles, obtint, par la recommandation de la veuve de Fourcroy, d'entrer au laboratoire de Vauquelin comme élève, et l'année 1814 le trouve préparateur du cours que Vauquelin faisait alors au jardin des plantes.

Il fallait à M. Robinet une profession plus tout à fait en rapport avec ses goûts et pour cela il choisit la pharmacie; le 17 avril 1816, il quitta, non sans regret, le laboratoire de Vauquelin pour entrer comme élève dans la pharmacie de la veuve de Pelletier.

Les tableaux chimiques du règne animal de *John* jouissaient alors, en Allemagne, d'une certaine réputation, M. Robinet, à son début dans la pharmacie, en publia la traduction avec de nombreuses additions.

En 1819, notre collègue fut reçu bachelier ès lettres, et dans le même moment l'École de pharmacie lui décernait un prix de chimie et un prix de pharmacie à la suite d'un concours brillant.

Le 15 mars 1822, M. Robinet, qui s'était déjà fait remarquer par plusieurs travaux scientifiques, fut d'abord nommé membre associé libre de la Société de pharmacie, parce qu'il n'était pas encore reçu pharmacien, mais quelques mois après (3 septembre) il recevait son diplôme, et alors il échangeait son titre d'associé contre celui de membre titulaire. Enfin c'est dans le cours de cette même année qu'il s'établit et se maria.

A partir de ce moment commence pour M Robinet une nouvelle existence, celle des publications scientifiques.

De 1821 à 1824 il fit paraître, avec son ami Petroz, plusieurs mémoires sur la composition de l'écorce du carapa, de la cannelle blanche et des fruits du lilas. Ces premiers travaux eu-

rent pour effets de faire admettre, en 1824, Petroz à l'Académie de médecine et, l'année suivante, M. Robinet.

Nommé en 1831 chevalier de la Légion d'honneur, M. Robinet, reçut en 1861, pendant sa présidence à l'Académie de médecine, les insignes d'officier de cet ordre.

En 1832, la Société de pharmacie élut M. Robinet pour son président, honneur qu'elle lui décerna pour la deuxième fois en 1862.

C'était, on le voit, préluder heureusement dans la vie, mais bientôt les peines viennent s'abattre sur cette existence si bien faite pour le bonheur et la réussite.

En 1832, M. Robinet a le profond chagrin de perdre sa compagne. Oh ! alors, comme s'il ne voulait plus voir tout ce qui peut lui rappeler un bonheur perdu, il cède son officine et il reste pendant de longues années sans s'occuper de recherches chimiques ou pharmaceutiques, mais il ne cesse pas pour cela d'assister aux séances de la Société de pharmacie.

Ce n'est pas qu'il a soif d'oisiveté, au contraire, mais il lui semble qu'en changeant la nature de ses travaux, il trouvera momentanément l'oubli dont il a tant besoin : tout l'hiver de 1848 à 1849, il le passe à visiter l'Égypte, et il s'adonne d'une manière spéciale à l'étude des vers à soie.

Mais M. Robinet ne pouvait manquer de revenir un jour à la science de ses jeunes années.

En 1855, il publia une première note sur la préparation de l'alcool de figues, et, quelques années après, une circonstance, on peut dire heureuse, le ramena pour toujours à la chimie.

En 1861, une commission avait été nommée par M. le préfet de la Seine, à l'effet de donner un avis motivé sur le projet de dérivation des sources de la Dhuis pour l'alimentation de la ville de Paris. M. Robinet fait partie de cette commission, et, d'une voix unanime, il en est nommé le rapporteur.

Voilà le point de départ des nombreux et intéressants travaux que M. Robinet a publiés, depuis bientôt dix ans, sur les eaux potables, et qu'il poursuivait encore quelques jours avant sa mort.

Mais la solution du problème posé par M. le préfet de la Seine ne pouvait satisfaire l'esprit éminemment pratique de

M. Robinet : notre collègue s'occupa alors de réunir tous les matériaux nécessaires pour la publication d'un *Dictionnaire hydrographique de la France*, qu'il n'eut malheureusement pas le temps d'achever. Plus de deux mille analyses hydrotimétriques d'eaux douces de toute nature sont déjà consignées dans le manuscrit de cet important ouvrage, et tout le monde doit désirer que cette œuvre véritablement gigantesque ne soit pas perdue.

Ai-je besoin maintenant de rappeler toute la série des mémoires que M. Robinet a publiés dans le cours de ces dernières années, et dont il entretenait fréquemment la Société de pharmacie? Vos souvenirs sont trop récents pour cela.

Voilà la vie scientifique du travailleur infatigable que nous pleurons aujourd'hui.

Mais M. Robinet ne se préoccupait pas seulement des progrès de la pharmacie au point de vue de la science, les intérêts de la pharmacie professionnelle étaient encore l'objet de toute sa sollicitude, depuis surtout l'institution des congrès des Sociétés de pharmacie, tant françaises qu'étrangères.

Peu de temps avant l'Exposition universelle de 1867, M. Robinet proposa à la Société de pharmacie de Paris la création de deux congrès, l'un national, l'autre international, et son projet fut aussitôt mis à exécution. Notre collègue, tout le monde le sait, apporta dans l'accomplissement de la tâche qui lui avait été dévolue, comme secrétaire général de ces assises, un zèle et un dévouement au-dessus de tout éloge, et afin de lui en témoigner leurs remercîments, les délégués de toutes les Sociétés de pharmacie françaises et étrangères lui remirent une médaille d'or frappée à son intention.

Aux congrès de Rennes, de Brunswick et de Marseille, où la Société de pharmacie de Paris avait tenu à cœur de se faire représenter, M. Robinet y fut toujours le délégué, et partout notre collègue à été appelé à l'honneur de présider ces réunions.

Cette année, il fut aussi désigné, avec M. Mialhe, pour représenter la Société de pharmacie au congrès pharmaceutique de Vienne (Autriche). Quoique un peu souffrant au moment du départ, il tenait à remplir son mandat, et le 2 sep-

tembre il quittait Paris à cette intention. Là encore les honneurs de la vice-présidence lui furent unanimement décernés; mais bientôt, sous l'influence de causes diverses, la maladie dont il était atteint ne fit qu'empirer, et de retour à Paris, dans les premiers jours du mois d'octobre, ses amis et sa famille commencèrent à avoir des inquiétudes sérieuses sur l'état de sa santé. Pendant un moment, le repos et les soins dont il était entouré laissèrent un peu espoir, mais ce n'était qu'un éclair d'un jour plus sombre encore, et le 2 décembre, à dix heures du soir, M. Robinet s'éteignait dans les bras d'une sœur et d'un fils bien-aimés.

La place qu'occupait M. Robinet à la Société de pharmacie demeurera longtemps vide; c'est qu'il laissait rarement passer une discussion un peu importante sans y prendre part. Travailleur infatigable, il était heureux de se retrouver tous les mois avec ses collègues, et on le voyait toujours s'arracher avec peine de nos séances pour se rendre à la Société d'agriculture, qui réclamait sa présence le même jour et preque à la même heure.

Tous les collègues de M. Robinet ont eu le temps d'apprécier les grandes et nobles qualités de son cœur : d'une loyauté à toute épreuve, énergique dans ses résolutions, mais seulement lorsqu'il les croyait justes, sa bonté ainsi que sa bienveillance et son aimable esprit ne lui avaient fait trouver partout que des amis.

Au nom de la Société de pharmacie de Paris, et je peux aussi ajouter au nom de toutes les sociétés de pharmacie françaises et étrangères qui avaient tant à honneur de vous posséder en qualité de membre correspondant, je vous adresse, cher confrère et excellent ami, un suprême adieu.

BIBLIOGRAPHIE.

Manuel de chimie médicale et pharmaceutique; par M. RICHE,

répétiteur à l'Ecole impériale polytechnique, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie de Paris (1).

Cet ouvrage comprend :

1° Les métalloïdes et leurs combinaisons;

2° Les métaux, les oxydes métalliques et les sels;

3° Les composés organiques.

Après avoir décrit la préparation, les propriétés physiques et chimiques des corps, M. Riche expose, au moins pour ceux qui intéressent l'art de guérir, les procédés à l'aide desquels on constate leur pureté, les fraudes dont ils sont l'objet et les moyens généralement employés pour reconnaître leur présence dans les cas d'empoisonnement.

M. Riche pense avec raison que dans l'état actuel de la science, on doit faire usage de la notation en équivalents, qui ne préjuge rien sur la constitution des corps. Il donne cependant, pour les corps importants, la formule en équivalents et la formule moléculaire. Seulement il double la formule de l'eau (H^2O^2) afin que les trois types H^2O^2,HCl et Az^2H^3 représentent le même volume (4 volumes).

M. Riche, dans l'exposé de la chimie organique, s'éloigne peu de la classification de M. Berthelot. La première classe comprend les *carbures d'hydrogène;* la deuxième, les *alcools;* la troisième, les *éthers;* la quatrième, les *aldéhydes;* la cinquième, les *acides organiques* et la sixième, les *alcaloïdes.*

L'auteur a développé et rédigé avec soin la partie de son livre consacrée à la chimie biologique. Aussi les articles Lait, Sang, Urine, Calculs, etc., seront-ils très-utilement consultés par les médecins et les pharmaciens. P.

REVUE MÉDICALE.

Empoisonnement par les gaz des fosses d'aisances; disparition rapide des accidents aigus à la suite de l'emploi des inhalations d'oxygène; par le docteur LANCEREAUX.

Le 11 juillet 1865, plusieurs ouvriers étaient occupés à tra-

(1) Un volume de 771 pages, chez Germer-Baillière.

vailler à une fosse lorsque l'un d'eux, venant à ouvrir une fissure, donna lieu à un échappement de gaz qui le renversa immédiatement. Ses collègues, placés à la partie supérieure de la fosse, l'entendant tomber, descendent pour le relever; mais arrivés à un certain niveau, ils sont asphyxiés et tombent eux-mêmes dans la fosse. Arrivent deux pompiers qui parviennent à retirer, non sans grande peine, ces trois hommes. Les deux hommes qui étaient allés porter secours sont retirés mourants et succombent peu de temps après. Quant à l'autre, celui qui travaillait dans la fosse, il peut encore être transporté à l'hôpital; mais il arrive à l'Hôtel-Dieu dans un état pour ainsi dire désespéré. Admis dans le service de M. le professeur Grisolle, (salle Sainte-Jeanne), il a la face bleue, violacée, les joues et les membres glacés; il est sans connaissance et anesthésié à un tel point que l'ammoniaque reste tout d'abord sans action sur ses fosses nasales. Il jette des cris incessants; ses membres supérieurs roides, contracturés, ont de la tendance à se porter en avant et à se croiser sur sa poitrine, ses membres inférieurs, au contraire, plutôt en résolution; son pouls est petit, sans fréquence; du vin et du café lui sont administrés pour combattre cet état; des sinaspismes sont appliqués sur le tronc et les membres, mais ces moyens et d'autres encore restent sans résultat; l'existence de ce malade paraissait toujours menacée lorsque, vers dix heures et demie, je pensai à lui faire respirer de l'oxygène. C'était chose facile, car un ballon plein de ce gaz se trouvait justement dans la salle et servait alors au professeur Trousseau qui l'employait pour combattre l'anémie. Notre malade ayant respiré ce gaz pendant quelques minutes se trouva immédiatement soulagé; nous vîmes les spasmes thoraciques disparaître, la teinte violacée diminuer et la connaissance revenir, puis en même temps les membres se réchauffèrent peu à peu, et la température reprit son état normal. Vers deux heures de l'après-midi, la chaleur était plutôt élevée; il survint quelques crachements de sang qui furent combattus à l'aide de ventouses sèches sur la poitrine. On prescrivit en outre 20 centigrammes d'émétique qui furent suivis d'abondantes garde-robes. Le soir, le malade était fatigué, courbaturé, mais dans un état qui offrait les meilleures espérances. Le lendemain, il existe 120 pulsations, sans

chaleur vive à la peau; les paupières sont fermées, double conjonctivite. A part cette affection et un léger abattement, le malade se trouve bien. Le 13, la conjonctivite persiste, le pouls est moins fréquent, la respiration presque normale. Le 14, 80 pulsations; toutes les fonctions s'accomplissent régulièrement. Le 17, la sortie est accordée; l'appétit est encore un peu faible, et le malade éprouve dans la marche des palpitations et de l'essoufflement. Néanmoins il est considéré comme définitivement guéri.

Cette observation n'a pas besoin de commentaires; non-seulement elle nous fait connaître l'utilité de l'oxygène dans le traitement de l'intoxication par le gaz des fosses d'aisances, mais elle nous apprend qu'il y aurait de grands avantages à tenir en réserve des ballons d'oxygène partout où il peut être nécessaire d'intervenir pour combattre l'asphyxie, et notamment dans les lieux destinés aux secours urgents.

(*Société de thérapeutique; Gazette médicale de Paris.*)

Empoisonnement par la nitro-benzine.

Un vigoureux ouvrier, âgé de vingt-quatre ans, but une petite quantité de nitro-benzine, en l'aspirant d'un tonneau à l'aide d'un tube. Il continua à travailler tranquillement pendant deux heures, puis il fut pris de céphalalgie, d'étourdissements et de gêne de la parole; son visage devint pâle et livide, puis survinrent des convulsions et une perte de connaissance.

Dans cet état, il fut transporté à l'infirmerie à laquelle est attaché le docteur Kreuzer, à huit heures du matin, c'est-à-dire cinq heures après l'ingestion du poison.

Dilatation des pupilles, pouls à peine perceptible, rejet involontaire des urines et des matières fécales. Le malade pousse souvent de grands cris.

A onze heures, il se produit un vomissement, et les matières vomies contiennent environ une cuillerée à thé d'un liquide huileux, qui exhale l'odeur de l'essence d'amandes amères. L'haleine et la peau sont imprégnées de la même odeur. — On administre alternativement de la limonade minérale et du café.

Le malade se calme graduellement, la chaleur revient aux extrémités, mais le pouls reste faible.

Le lendemain, on observe de la cyanose; le pouls est faible, à 106, la respiration calme, le sommeil persistant. Les pupilles se contractent; les globes oculaires tournent successivement de droite à gauche; ni convulsions ni hoquet. — On administre le camphre, et l'on place le malade sur un lit devant une fenêtre ouverte.

Le troisième jour, une sueur abondante a lieu avec rejet d'écume par la bouche; le pouls monte à 136; plus tard il devient irrégulier, ainsi que la respiration. Le malade est en proie à de l'opisthotonos, et il succombe à quatre heures. Autopsie quarante heures après la mort : rigidité cadavérique, odeur manifeste d'amandes amères dans toutes les cavités du corps. Le péricarde est ecchymosé; le cœur droit renferme un liquide écumeux. Le foie est jaune à la surface et à la coupe; l'estomac est aussi ecchymosé.

(*British and foreign medico-chirurgical review* et *Union médicale.*)

Empoisonnement par des lotions de tabac. — E. B..., bûcheron, et sa femme, atteints tous les deux de gale, vont consulter un pharmacien, qui conseille probablement des frictions avec la pommade d'Helmerich.

Mais on ne s'en était pas tenu au traitement du pharmacien. Nos paysans consultent un de ces hommes qui ont toujours de bons conseils pour les amis, conseils qui tuent quelquefois ceux qui les mettent à exécution.

Cet ami leur conseille de se bien laver avec une décoction faite avec savon noir, 40 à 50 grammes, et tabac en carotte, 60 grammes pour 3 litres d'eau, qu'on laissera réduire par l'ébullition à 2 litres ou 1 litre et demi.

Nos infortunés n'exécutent que trop bien l'ordonnance.

Les voilà tous les deux dans le costume le plus primitif, se lavant, se frottant, la femme frottant moins fort que le mari.

Vers huit heures et demie du soir, une demi-heure après le repas, nos gens s'essuient grossièrement; plus coquette, la

femme s'essuie un peu plus que le mari, et tous deux, s'empestant mutuellement, gagnent la couche conjugale où, environ un quart d'heure après, se déclaraient les accidents de l'empoisonnement par le tabac. Pendant la lotion, la femme B... avait éprouvé de la céphalalgie, des vertiges.

Le docteur Blanchard trouve le mari couché sur un lit; sa face est pâle, couverte d'une sueur visqueuse; il est plongé dans la stupeur, dont on le fait difficillement sortir ; il accuse de violentes douleurs à l'estomac, se plaint d'éprouver un froid excessif, accuse fréquemment le besoin d'uriner. Le tégument paraît coloré par de l'ocre ; les membres sont tremblants ; le malade accuse des crampes dans les mollets, dans les cuisses, dans les bras, dans les mains qui lui arrachent des cris ; il est dans le délire. L'état général est des plus alarmants, à chaque instant surviennent des nausées, des vomissements, des déjections, rappelant par leur aspect les déjections cholériques ; le pouls est petit, lent, misérable.

La femme du malade, âgée de vingt-sept à vingt-huit ans, qui se trouve près de lui, occupée avec des parents à lui prodiguer les soins que réclame son état, me dit que tous les deux ils se sont trouvés fortement indisposés peu après s'être mis au lit, vers neuf heures et demie du soir. Elle a commencé par se trouver gênée, drôle, étourdie, a éprouvé d'abord des nausées, puis a été prise de vomissements, de diarrhée violente. Son mari, la voyant dans cet état, se croyant moins malade qu'elle, veut se lever, tombe, et, semblable à un homme ivre, ne peut se tenir sur ses jambes; tout tourne autour de lui. A force de volonté, il parvient, en se traînant, à sortir de son domicile et à prévenir des voisins qui accourent leur prodiguer des secours.

Je m'empressai de faire laver le malheureux, de débarrasser sa peau autant que possible de tout ce qui pouvait rester de la solution. Je prescrivis pour tisane l'usage d'une limonade au citron, un peu acide; je fis donner une forte infusion de café alcoolisé, un lavement de café vinaigré.

En même temps je prescrivis l'usage de la potion suivante :

Acetate d'ammoniaque.	10 grammes
Teinture de cannelle.	5
Ether sulfurique.	1
Teinture de vanille.	5
Hydrolat de fleurs d'oranger.	30
Hydrolat de menthe	30
Infusion de mélisse.	100
Sirop simple.	64

A faire prendre par cuillerée à bouche d'heure en heure.

Sous l'influence de cette potion, le mieux survint. Il y eut chez les deux malades une éruption rubéolique et la guérison fut complète.

(*Revue de thérapeutique médico-chirurgicale*).

Un cas d'emproisonnement par l'arnica, par le docteur SCHUMANN. — Il s'agit d'une femme âgée de trente-trois ans, qui avait bu deux tasses d'infusion d'arnica, pour laquelle elle avait employé une pleine poignée de feuilles d'arnica. Les symptômes de l'empoisonnement durèrent sept jours, et la malade ne fut guérie que le douzième jour. Les principaux symptômes furent, une demi-heure après l'ingestion, de violents vomissements, des douleurs de tête intenses, une diarrhée cholériforme, avec très-vives coliques gastriques et intestinales, suivies de collapsus, refroidissement persistant des extrémités, ralentissement remarquable du pouls, qui, à 60 dès le premier jour, était à 80, 84, à partir du quatrième jour; en même temps, état filiforme du pouls. En résumé, l'arnica a produit une forte congestion vers la tête avec excitation, un catarrhe suraigu de l'estomac et des intestins, avec collapsus et dépression de longue durée du système nerveux cérébro-spinal et un ralentissement marqué du pouls. Le traitement a consisté principalement dans l'emploi d'extrait thébaïque et de morphine.

(*Schmitts' Jahrbücher* et *Revue de thérap. médico-chirurgicale.*)

VIGLA.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Réaction de l'arsenic; purification de l'acide chlorhydrique arsenical; par M. A. Bettendorf (1). — Si à une solution de protochlorure d'étain dans l'acide chlorhydrique fumant, on ajoute de l'acide arsénieux ou arséniique dissous également dans de l'acide chlorhydrique concentré, il se forme un précipité volumineux, brun, se séparant rapidement. Ce précipité recueilli, lavé et séché, présente tous les caractères de l'arsenic; il ne contient qu'une très-faible proportion (1 à 2 p. 100) d'étain, qu'il abandonne à l'état d'oxyde, lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur. Cette précipitation ne s'effectue pas dans les liqueurs aqueuses; mais si à de l'eau tenant en solution un acide de l'arsenic et du protochlorure d'étain on ajoute de l'acide chlorhydrique très-concentré, de manière à obtenir un mélange fumant à l'air, la précipitation se produit, de l'arsenic métallique se trouve réduit. La rapidité avec laquelle a lieu la réaction est d'autant plus grande que la solution est plus chargée d'acide chlorhydrique : une liqueur acide dont la densité est supérieure à 1,135 donne lieu à une précipitation complète et instantanée, tandis qu'une liqueur de densité 1,100 ne donne plus aucun précipité même après un temps très-long. Opérer dans une solution très-fortement chargée d'acide chlorhydrique est donc une condition indispensable. Quant à la sensibilité de la réaction, elle est extrême : d'après l'auteur, une liqueur chlorhydrique additionnée de protochlorure d'étain donne, mais seulement après vingt minutes, un précipité sensible, si elle contient 1/475,000 de son poids d'arsenic.

Cette précipitation par le protochlorure d'étain, dans ces conditions, est caractéristique pour l'arsenic qu'elle permet de dis-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, 1869, p. 492.

tinguer de l'antimoine. Les sels d'antimoine, en effet, mis en solution chlorhydrique et chauffés pendant longtemps avec du protochlorure d'étain, ne donnent aucune trace de réduction.

On peut donc ainsi reconnaître très-facilement la présence de l'arsenic dans l'antimoine et dans les sels d'antimoine du commerce. Pour le métal, on l'oxyde par l'acide azotique, on évapore l'excès d'acide, on dissout la masse obtenue dans l'acide chlorhydrique concentré, et l'on opère comme il a été dit. Le meilleur procédé pour préparer le réactif en question, la solution de protochlorure d'étain dans l'acide chlorhydrique concentré, consiste à dissoudre de l'étain dans de l'acide chlorhydrique pur, puis à faire passer dans la liqueur limpide un courant de gaz chlorhydrique. On peut encore dissoudre la matière à essayer dans l'acide chlorhydrique pur, et y ajouter ensuite du chlorure d'étain cristallisé.

Ajoutons que l'auteur propose de faire application de sa réaction à la préparation de l'acide chlorhydrique pur au moyen de l'acide du commerce arsenical. Il suffit pour cela d'ajouter un excès de réactif à de l'acide chlorhydrique de densité 1,164, de laisser déposer vingt-quatre heures, de filtrer, et de distiller le liquide limpide dans une cornue; le premier dixième du produit passe coloré d'une teinte jaune extrêmement faible, on le sépare et on change de récipient. On peut alors distiller presque jusqu'à siccité. Le produit saturé d'acide sulfhydrique ne donne pas trace de sulfure d'arsenic; introduit dans un appareil de Marsh, il ne forme même après longtemps, aucun dépôt d'arsenic.

Action de l'acide chlorhydrique sur la morphine. Apomorphine; par M. A. Matthiessen (1). — On a déjà annoncé dans ce recueil (t. X, p. 150) la découverte par M. Matthiessen d'un alcaloïde nouveau dérivé de la morphine et différant de celle-ci par les éléments de l'eau H^2O^2, en moins. On a fait connaître les propriétés physiologiques remarquables de ce composé, propriétés qui ne présentent aucune relation avec

(1) *Chemical News*, t. XIX, p. 302.

celles de la morphine elle-même. Il nous reste à indiquer les propriétés chimiques de cette nouvelle base à laquelle M. Matthiessen à donné le nom d'apomorphine.

Pour la préparer, on chauffe à 150 degrés pendant trois heures, de la morphine enfermée dans des tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique en excès (dix à vingt fois son poids). Quand on ouvre les tubes refroidis, aucun gaz ne se dégage, mais la morphine se trouve transformée en apomorphine, que l'on purifie de la manière suivante. On neutralise la liqueur étendue d'eau par du bicarbonate de soude, puis on ajoute un excès de ce sel; il se forme un précipité que l'on traite, jusqu'à épuisement, par de l'éther ou du chloroforme dans lesquels la morphine est insoluble, mais qui dissolvent l'apomorphine. Les liqueurs éthérées ou chloroformiques étant agitées avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, du chlorhydrate d'apomorphine cristallisé se sépare et se dépose sur les parois du vase. On lave rapidement à l'eau froide ces cristaux et on les purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Le chlorhydrate d'apomorphine cristallise anhydre; sa formule est $C^{34}H^{17}AzO^{4},HCl$, celle de l'apomorphine elle-même étant $C^{34}H^{17}AzO^{4}$. Ce sel s'altère à l'air, il verdit et augmente de poids en absorbant de l'oxygène.

L'apomorphine libre ne peut être obtenue que très-difficilement. Si à une solution de son chlorhydrate on ajoute du bicarbonate de soude, elle se sépare sous forme d'un précipité blanc, qui verdit et s'oxyde à l'air avec une grande rapidité. Le produit ainsi altéré et transformé en matière verte est soluble dans l'eau et dans l'alcool en donnant une liqueur d'un beau vert; dans l'éther, il forme une solution rouge pourpre, et une solution violette dans le chloroforme.

Action de l'acide chlorhydrique sur la codéine; par MM. A. Matthiessen et C. R. A. Wright (1). — Soumise au traitement à l'acide chlorhydrique qui vient d'être indiqué pour la morphine, la codéine donne lieu à des réactions un peu différentes. Une décomposition plus profonde se produit, le

(1) *Chemical News*, t. XIX, p. 289.

contenu des tubes brunit, il est mélangé d'un liquide huileux, lequel n'est autre chose que de l'éther méthyl-chlorhydrique liquéfié par la pression. Cet éther disparaît à l'état gazeux dès que les tubes viennent à être ouverts. La liqueur, traitée comme il a été dit pour la morphine, fournit de même de l'apomorphine ou mieux du chlorhydrate de cette base. La réaction qui lui a donné naissance est relativement simple. On sait, en effet, que la codéine $C^{36}H^{21}AzO^6$ diffère de la morphine $C^{34}H^{19}AzO^6$ par les éléments du méthyle substitué à l'hydrogène.

$$C^{34}H^{18}(C^2H^3)AzO^6 = C^{36}H^{21}AzO^6.$$

L'acide chlorhydrique enlève C^2H^3 à l'état d'éther méthyl-chlorhydrique, en même temps qu'il sépare les éléments de l'eau, et donne ainsi naissance à de l'apomorphine.

$$\underset{\text{Codéine.}}{C^{34}H^{18}(C^2H^3)AzO^6} + HCl = \underset{\text{Éther méthylchlorhyd.}}{C^2H^3Cl} + H^2O^2 + \underset{\text{Apomorphine.}}{C^{34}H^{17}AzO^4}.$$

Cette transformation est très-intéressante, notamment au point de vue de la connaissance des relations de constitution qui existent entre la morphine et la codéine.

Homologue de l'acide aspartique dans les mélasses des betteraves; par M. C. Scheibler (1). — Dans le cours des recherches, dont il a été rendu compte dans le précédent numéro (Voir page 191), l'auteur ayant cru reconnaître la présence de l'acide aspartique dans les mélasses de betteraves, a essayé de l'isoler en quantité notable par le procédé suivant. Il verse une solution de mélasse dans une solution d'acétate basique de plomb employée en excès, filtre pour séparer le précipité, et ajoute de l'alcool au liquide limpide : un second précipité présentant d'une manière générale les caractères de l'aspartate de plomb, se produit aussitôt. Ayant poussé plus loin son examen, il a vu que l'acide de ce sel n'est pas l'acide aspartique $C^8H^7AzO^8$, mais un homologue supérieur de celui-ci, un acide nouveau dont la composition peut être représentée par la formule $C^{10}H^9AzO^8$. Pour l'isoler, il suffit de laver à l'alcool et à l'eau le second précipité plombique, de le mettre

(1) *Deutsche chemische Gesellschafft*, 1869, p. 296.

en suspension dans l'eau, de précipiter le plomb par l'hydrogène sulfuré, et d'évaporer la liqueur filtrée. Cet acide présente les mêmes propriétés que l'acide aspartique; jusqu'ici l'analyse seule a permis de les différencier.

Transformation des acides gras en alcools correspondants; par M. A. Saytzeff (1). — On ne connaît encore aucune méthode qui permette de transformer facilement un acide gras dans l'alcool dont il dérive par oxydation. M. Saytzeff propose la suivante. Il fait agir, en évitant la présence de l'eau, de l'amalgame de sodium sur un mélange de l'acide gras et du chlorure acide qui en dérive; le produit de l'action est l'alcool. C'est ainsi qu'un mélange d'acide acétique cristallisable et de chlorure d'acétyle lui a donné de l'alcool éthylique. De même, il a pu transformer l'acide propionique en alcool propylique, et l'acide butyrique en alcool butylique. L'auteur se bornant à publier maintenant une courte notice, nous aurons occasion de revenir sur son travail.

Précipitation du cobalt par l'acide sulfhydrique. — Purification des sels de manganèse cobaltifères; par M. F. Muck (2). — On sait que les sels de cobalt à acides minéraux ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré. Il n'en est pas toujours ainsi. A froid, jamais il ne se forme de précipité; mais si on opère à chaud, un certaine quantité de sulfure de cobalt prend naissance, quantité limitée forcément parce que le sulfure tend à se dissoudre dans l'acide devenu libre dès que celui-ci se trouve en quantité notable dans la liqueur. De telle manière que si on ajoute à la solution une certaine quantité d'un carbonate insoluble, du carbonate de manganèse par exemple, l'acide se trouve saturé aussitôt sa séparation du cobalt, et celui-ci peut dès lors être complétement précipité à l'état de sulfure. Si donc on veut séparer d'un sel de manganèse le cobalt qu'il contient, il est très-facile de le faire en appliquant la méthode qui vient d'être indiquée.

Jungfleisch.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, 1869, p. 551.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, 1869, p. 626.

Sur les équilibres chimiques entre le carbone, l'hydrogène et l'oxygène ;

PAR M. BERTHELOT.

La décomposition de l'acide carbonique par l'étincelle électrique fut d'abord observée au moment des discussions que souleva la chimie pneumatique, à la fin du XVIII[e] siècle, et invoquée comme une preuve de l'existence de l'hydrogène (alors confondu avec l'oxyde de carbone) dans le charbon (1). Elle a été souvent citée, à cause de l'opposition singulière qui existe entre la combinaison de l'oxyde de carbone avec l'oxygène et la régénération de ces mêmes gaz, sous une même influence, celle de l'étincelle. J'ai été conduit à reprendre l'étude de ces phénomènes, dans le cours de recherches entreprises pour vérifier par une méthode nouvelle les lois de rapports simples et discontinus observées par M. Bunsen lors du partage de l'oxygène entre deux gaz combustibles. J'ai étudié la décomposition de l'acide carbonique, celle de la vapeur d'eau et la réaction prolongée de l'étincelle sur divers mélanges d'hydrogène, d'oxyde de carbone, d'oxygène, de vapeur d'eau et d'acide carbonique. Voici d'abord les faits; puis j'exposerai les conséquences théoriques qui me semblent en découler.

I. *Décomposition de l'acide carbonique.*

1. Le gaz acide carbonique, traversé par une série d'étincelles d'induction, se décompose rapidement : la décomposition atteint un certain terme ; puis elle rétrograde, augmente de nouveau, diminue et ainsi de suite, sans tendre vers aucune limite fixe. C'est ce que montre le tableau suivant, qui exprime

(1) *Voir* les expériences de Monge et de Van Marum à l'article *Air* de la *Chymie* dans l'*Encyclopédie méthodique*, p. 750 (1789). — W. HENRY. *Philosophical Transactions*, p. 202 (1800). — BUFF et HOFMANN, *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. XII, p. 282 (1859).

le volume des gaz non absorbables par la potasse (oxyde de carbone et oxygène) contenus dans 100 volumes du mélange analysé; j'opérais sur 200 centimètres cubes de gaz, avec de fortes et longues étincelles, développées par une bobine de Ruhmkorff alimentée par 6 éléments Bunsen; les échantillons étaient prélevés de temps en temps et analysés :

Après 5 minutes....	18,0		Après 99 minutes...	7,0
12 —	10,0		110 — ...	6,0
14 —	9,5		128 — ...	6,0
24 —	7,5		148 — ...	5,0
39 —	5,5		153 — ...	7,0
54 —	10,0		163 — ...	10,0
84 —	12,5			

Le rapport 2:1 entre l'oxyde de carbone et l'oxygène a été vérifié chaque fois. Il ne subsiste que si l'étincelle jaillit entre des fils de platine placés à une grande distance du mercure; autrement une partie de l'oxygène est absorbée par le mercure, phénomène que l'on peut manifester dès les premières étincelles, en faisant jaillir celles-ci entre la surface du mercure et un fil de platine.

Ainsi, l'acide carbonique est décomposé par l'étincelle; mais la décomposition ne dépasse pas un certain terme, parce que l'oxyde de carbone et l'oxygène tendent à se recombiner, ce que l'on savait déjà; mais les essais précédents établissent en outre ce résultat très-important, à savoir : que *la décomposition de l'acide carbonique ne tend vers aucune limite fixe*, contrairement à ce qui arrive dans la décomposition de l'acétylène et dans diverses autres réactions. Cette absence de limite fixe indique l'existence simultanée de deux causes contraires, mais indépendantes : j'y reviendrai.

2. Les termes extrêmes entre lesquels oscille la décomposition ne présentent eux-mêmes rien de constant; ils dépendent de la longueur et de l'intensité des étincelles, comme le montre le tableau suivant, comparé à celui qui précède :

	Courtes étincelles.	Étincelles très courtes et faibles (1).
Après 10 minutes........	14,0	»
15 —	»	6,0
25 —	18,0	»
37 —	19,0	13,5
60 —	1,5	20,0
82 —	24,0	2,0

Ces chiffres mettent en évidence une décomposition progressive, suivie d'une recombinaison. D'après MM. Buff et Hofmann, la recombinaison aurait lieu avec explosion. Je n'ai jamais observé ce phénomène; mais je pense qu'il pourrait avoir lieu avec des étincelles encore plus faibles que celles des expériences précédentes, attendu que le chiffres de 29 centièmes est très-voisin de la limite de combustion explosive.

3. En effet, un mélange de 2 volumes d'oxyde de carbone et de 1 volume d'oxygène, ajouté avec un excès convenable d'acide carbonique, cesse de faire explosion : il suffit que l'acide carbonique forme plus des 60 ou 65 centièmes du volume total. La limite oscille d'ailleurs un peu, suivant l'intensité des étincelles. L'oxyde de carbone et l'oxygène réunis forment ici 35 à 40 centièmes du mélange total, chiffre voisin du nombre 29 signalé plus haut.

Ces observations m'ont ramené à l'étude de la limite de composition des mélanges explosifs formés d'oxyde de carbone et d'oxygène, étude indispensable pour achever de définir les équilibres qui se produisent entre le carbone et l'oxygène.

4. J'ai d'adord vérifié les indications de Dalton, d'après lequel l'explosion cessé d'avoir lieu dans un mélange des deux gaz renfermant moins du cinquième ou plus des quatorze quinzièmes de son volume d'oxyde de carbone. Ces limites varient un peu avec l'intensité de l'étincelle. En outre, et pour un même mélange limite, la combustion est tantôt complète, tantôt plus ou moins incomplète. Par exemple un mélange formé de:

Oxyde de carbone...........	18,6
Oxygène................	81,4

(1) Deux éléments Bunsen.

a brulé avec flamme, tout l'oxyde de carbone étant changé en acide carbonique dans une expérience; tandis que, dans une autre, il s'est formé seulement 10,0 d'acide carbonique. Même résultat avec les mélanges limites où l'oxyde de carbone domine, ou bien encore l'oxyde de carbone et l'oxygène étant en présence d'un excès d'acide carbonique. Ces variations sont dues à l'action réfrigérante du gaz excédant.

5. Mais la combinaison peut-elle être produite au-dessous de la limite de combustion explosive, et jusqu'à quel terme? C'est ce qui n'a pas encore été examiné. On sait seulement qu'à une certaine distance en deçà de cette limite, la combinaison est explosive et totale; tandis qu'à une certaine distance au delà, il n'y a pas de combinaison appréciable sous l'influence d'une seule étincelle.

Or j'ai reconnu que, dans tous les mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène situés au delà de la limite d'explosion, la combinaison a lieu sous l'influence d'un courant prolongé d'étincelles, et qu'elle s'opère complétement, quel que soit l'excès de l'oxygène ou de l'oxyde de carbone. Par exemple dans un mélange formé de :

Oxyde de carbone.	13,0
Oxygène.	87,0

il a suffi d'un courant de fortes étincelles prolongé pendant une minute pour former 6,5 d'acide carbonique. En cinq minutes, ce chiffre s'est élevé à 13,0.

Mêmes résultats avec divers mélanges renfermant 8,0 et 5,0 d'oxyde de carbone. De même dans les mélanges où l'oxyde de carbone domine, l'oxygène étant 3,3 et 1,0; seulement dans ces derniers mélanges, il faut plus de temps pour compléter l'action.

Ces divers résultats fournissent les types d'*une action progressive qui tend vers une combinaison totale dans des systèmes homogènes.*

6. Pour établir le fait d'une manière plus complète, j'ai opéré aussi sur les systèmes réciproques qui résultent d'une réaction accomplie, tels que les mélanges d'acide carbonique et d'oxygène, ou d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, dont la compo-

sition est voisine de celle des systèmes correspondant à la limite de combustion explosive. Tels sont les suivants :

Acide carbonique.. . . .	16,6	Acide carbonique. . . .	13,0
Oxygène.	83.4	Oxyde de carbone. . .	87,0

Après une heure d'étincelles, j'ai retrouvé exactement le même volume d'acide carbonique.

La présence d'un excès convenable d'oxygène ou d'oxyde de carbone empêche donc complétement la décomposition.

7. Il n'en est pas de même, comme on pouvait le prévoir, dans les cas où l'oxygène ou l'oxyde de carbone ne sont contenus dans le mélange qu'en faible proportion. Par exemple, un mélange formé de 96,5 d'acide carbonique et 3,5 d'oxyde de carbone, soumis à un courant d'étincelles pendant un quart d'heure, a augmenté de 5,1 par suite de la formation de 3,4 d'oxyde de carbone et de 1,7 d'oxygène.

8. Enfin les mélanges dans lesquels l'acide carbonique est mêlé à la fois avec l'oxyde de carbone et l'oxygène, dans le rapport de 2 volumes de l'un pour 1 volume de l'autre, se comportent d'une manière spéciale. Ces mélanges sont réciproques avec ceux qui résultent de la décomposition de l'acide carbonique ; ils fournissent, en effet, les mêmes résultats pour une composition équivalente. Ainsi, l'acide carbonique formant moins de 60 centièmes, il y a combinaison explosive et totale, comme il a déjà été dit. Au-dessous de 60 centièmes, il y a recombinaison partielle, toujours incomplète et qui varie avec la durée de l'expérience, sans tendre vers aucune limite fixe. C'étaient là des résultats faciles à prévoir, mais que j'ai cru utile de constater, pour définir tout à fait et par expérience l'équilibre entre le carbone et l'oxygène.

Avant de discuter la signification théorique de ces phénomènes, il est nécessaire d'exposer les faits observés dans la décomposition de la vapeur d'eau.

II. *Décomposition de la vapeur d'eau.*

Cette décomposition offre les mêmes caractères généraux que celle de l'acide carbonique.

1. *La décomposition de l'eau gazeuse ne tend vers aucune limite fixe*, pas plus que celle de l'acide carbonique. Elle ne peut pas être poussée aussi loin.

2. La présence d'un excès convenable d'eau gazeuse empêche la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène.

3. Sous l'influence d'une série prolongée d'étincelles, une petite quantité d'hydrogène ou d'oxygène, en présence d'un grand excès du gaz antagoniste, se change entièrement en eau.

La place me manque pour développer ces expériences : je me bornerai à dire qu'elles ont été faites dans une éprouvette chauffée à 100 degrés, et sur de l'eau maintenue en totalité à l'état gazeux.

III. *Équilibres entre l'hydrogène, l'oxygène et le carbone.*

1. L'équilibre entre l'oxygène et l'hydrogène d'une part, entre l'oxygène et le carbone d'autre part, se trouve ainsi défini dans les systèmes gazeux ; j'ai d'ailleurs défini par d'autres expériences l'équilibre entre le carbone et l'hydrogène. Il reste maintenant à faire concourir dans un même système gazeux le carbone, l'hydrogène et l'oxygène.

Deux cas généraux se présentent, à savoir : la réaction de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone pur, et la réaction de l'hydrogène sur les systèmes qui renferment de l'acide carbonique (ou la réaction équivalente de la vapeur d'eau sur les systèmes contenant de l'oxyde de carbone).

J'ai déjà étudié la réaction de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone et j'ai montré qu'elle donne naissance à de l'acétylène, en même temps qu'à de l'eau et à de l'acide carbonique : ce sont là des produits trop nombreux pour qu'il soit opportun d'aborder encore l'étude numérique des équilibres qui président à leur formation.

2. Au contraire, la présence d'une quantité notable de vapeur d'eau ou d'acide carbonique, s'oppose à la formation de l'acétylène, ce qui simplifie les systèmes correspondants. La réaction de l'hydrogène sur l'acide carbonique offre d'ailleurs un intérêt théorique tout spécial, car son étude permet de vérifier par une méthode nouvelle les résultats que M. Bunsen a

annoncés, relativement au partage de l'oxygène suivant de rapports simples et par sauts brusques entre deux gaz combustibles, tels que l'hydrogène et l'oxyde de carbone. Or, à tout mélange explosif, formé d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'oxygène, répondent une infinité de systèmes équivalents et non explosifs, formés de vapeur d'eau, d'acide carbonique, d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Au lieu d'opérer par réaction brusque et avec explosion, comme M. Bunsen, on peut donc opérer par réaction progressive.

3. J'ai d'abord tenté ces réactions par la simple action de la chaleur, dans des tubes de verre scellés, dans des tubes de porcelaine rouge de feu, dans des ballons de porcelaine scellés.....

4. J'ai dû me restreindre à l'action prolongée d'une série d'étincelles.

Mais ici se présente une difficulté : à la température ordinaire, l'eau qui prend naissance se condense à mesure sur les parois des éprouvettes et sort ainsi du champ de l'action chimique · le système cessant d'être homogène, on obtient des résultats variables et dont il n'est permis de tirer aucune conséquence théorique. J'ai donc opéré de façon à maintenir l'eau à l'état gazeux, c'est-à-dire dans des éprouvettes échauffées à 100 degrés par un courant de vapeur d'eau. Parmi les expériences que j'ai faites, je citerai seulement les deux suivantes comme les plus décisives.

J'ai pris les mélanges suivants :

Hydrogène	20,0	Hydrogène	20,0
Acide carbonique	20,0	Acide carbonique	20,0
Oxyde de carbone	40,8	Oxyde de carbone	21,5

Ces deux mélanges offrent une composition équivalente aux deux systèmes explosifs que voici :

Hydrogène	20,0	Hydrogène	20,0
Oxygène	10,0	Oxygène	10,0
Oxyde de carbone	60,8	Oxyde de carbone	41,5

Systèmes très-voisins de ceux pour lesquels le partage de

l'oxygène entre les deux gaz combustibles a lieu par portions égales, dans les expériences de M. Bunsen.

Or, en opérant sur les mélanges ci-dessus, à l'aide d'une série d'étincelles prolongées pendant une demi-heure, j'ai trouvé que la moitié de l'acide carbonique, très-exactement et dans les deux cas, s'est décomposée avec formation d'un volume de vapeur d'eau égal à celui du gaz non décomposé.

L'équilibre produit sous l'influence d'une série prolongée d'étincelles est donc précisément le même que l'équilibre produit dans un système équivalent, sous l'influence d'une combustion subite et explosive : il s'établit par sauts brusques et suivant des rapports simples.

On peut concevoir cette identité en supposant l'acide carbonique décomposé en oxyde de carbone et oxygène sur le trajet de l'étincelle, ce qui fournira la composition même du mélange explosif : seulement cette composition ne saurait exister que sur le trajet même de l'étincelle. Il faut donc que les gaz se combinent à mesure et d'une manière presque instantanée, avant d'avoir eu le temps de se mélanger sensiblement avec la masse environnante.

Pile constante à un seul liquide ;

Par M. Figuier, Pharmacien militaire.

Deux méthodes sont employées pour rendre constantes les piles voltaïques dans lesquelles intervient la décomposition de l'eau.

La première mise en usage dans la plupart des couples dont on se sert aujourd'hui a pour effet d'absorber chimiquement l'hydrogène devenu libre ; celui-ci tend à se porter au pôle positif pour y former une sorte de gaîne isolante qui enraye ou arrête tant qu'elle persiste l'action chimique et par suite l'évolution du courant.

La seconde appliquée par Smée a pour but de favoriser le départ de l'hydrogène par l'emploi comme lame positive d'une

feuille de platine platinisée, c'est-à-dire par voie électro-chimique d'une poudre adhérente de ce dernier métal.

Le gaz se dégage spontanément sous forme de bulles, par chacune de ces aspérités qui ne lui présentent pas un point d'appui suffisant pour qu'il puisse s'y fixer.

La pile de Smée est alimentée par le zinc et l'acide sulfurique étendu; elle est remarquable, en particulier, par son extrême constance de beaucoup supérieure à celle des autres éléments, sans en excepter celui de Daniel que l'on emploie d'habitude quand on veut avoir un courant régulier.

Malgré son mérite réel, cet instrument ingénieux n'a été l'objet, au moins en France, d'aucune application industrielle; il n'a obtenu droit de cité que dans les cabinets de physique, et c'est au point de vue théorique seulement qu'il en est fait mention dans les traités spéciaux.

Le peu de faveur qu'il a obtenu tient à un vice capital; il coûte fort cher en raison du prix excessif du platine, en outre, et c'est là une opération assez délicate, quelque soin que l'on mette à opérer le dépôt de platine pulvérulent, celui-ci n'adhère jamais avec une force assez grande pour qu'on ne soit obligé de le renouveler de temps en temps.

Je me suis efforcé de faire disparaître ses défauts sans lui ôter ses qualités.

La suppression du platine a fixé d'abord mon attention; j'ai substitué à ce métal le charbon des cornues à gaz dont la conductibilité est parfaite, et qui est apte, à cause de sa porosité, à retenir parfaitement les métaux qu'on dépose à sa surface dans certaines conditions.

Le platine précipité par la pile ne s'y fixe que très-faiblement; j'ai eu recours, pour ce motif, à une autre méthode, en le remplaçant par des mousses métalliques obtenues directement sur les charbons, soit par l'influence seule de la chaleur pour les métaux ainsi réductibles, soit par l'action subséquente d'un courant voltaïque.

Les pointes multiples et déliées de ces mousses qui font légèrement saillie remplissent le même office que la poudre de platine; le mécanisme est le même. Seulement, le dégagement

de l'hydrogène s'effectue plus franchement, ce qui rend les charbons ainsi préparés supérieurs aux lames de Smée.

Mes essais ont porté sur un grand nombre de métaux; il est évident qu'on doit choisir de préférence ceux qui ne s'oxydent pas à l'air et qui ne sont pas attaqués par les acides.

Le mode de fixation du platine et de l'argent sera seul indiqué ici; les procédés analogues pouvant s'adapter aux autres métaux.

Il suffit de donner aux lames de charbon une épaisseur de 5 à 6 millimètres; pour les recouvrir de mousse de platine, on imbibe légèrement leur surface, à l'aide d'un pinceau, d'une solution moyennement concentrée de chlorure de platine. On les sèche directement à la flamme d'un bec de Bunsen, et l'on pousse le feu jusqu'à ce que le métal soit réduit.

Le dépôt d'argent exige d'autres précautions: les charbons sont d'abord recouverts, comme précédemment, d'une solution de nitrate d'argent; puis exposés, encore humides, aux vapeurs d'acide chlorhydrique, pour transformer le nitrate en chlorure insoluble; après dessiccation, on chauffe jusqu'à fusion du chlorure, qui devient très-adhérent.

L'argent est réduit par les premières quantités de gaz qui prennent naissance au sein de la pile.

Sous cette forme, les métaux sont facilement retenus par les interstices où ils se trouvent engagés; ils sont protégés en même temps par les cavités qui les renferment; en sorte qu'on peut manier ces charbons sans crainte de les détériorer.

La faible quantité de sel qui est nécessaire à leur préparation en augmente fort peu le prix; toutefois, s'il s'agit de monter une puissante batterie, il est bon d'en tenir compte.

J'ai obtenu plus économiquement un aussi bon résultat en recouvrant simplement le charbon de sa propre poudre.

On sait que certains corps organiques ont la propriété curieuse de donner lieu, sous l'influence de la chaleur, à un dépôt de charbon, qui est retenu avec une très-grande énergie contre les parois du vase où l'opération s'est effectuée.

Un courant de vapeurs d'essence de térébenthine laisse dans un tube de porcelaine porté au rouge une mince couche charbonneuse très-brillante qui adhère avec tant de force, qu'il est

impossible de la détacher. Plusieurs de ces couches peuvent se superposer ainsi en se soudant entre elles. En général, les hydrocarbures liquides donnent lieu au même phénomène; le charbon des cornues à gaz n'a pas une autre origine.

Avec un grand nombre de substances animales ou végétales, le même effet peut être obtenu par la calcination à l'air libre, conduite avec ménagement.

Quelques matières grasses, et en particulier les substances albuminoïdes, sont celles qui se prêtent le mieux à ces expériences et donnent les résultats les plus certains.

On comprend, d'après ce qui précède, combien il devient aisé, pour l'emploi de la pile, de préparer des lames composées uniquement de charbon.

Voici le procédé qui m'a paru le plus convenable : le contenu d'un œuf, auquel on peut substituer de l'albumine du sang, est délayé dans un mortier avec cinq ou six fois son volume d'eau et un demi-volume de sirop de sucre ou de mellite.

Ce liquide est étendu à deux ou trois reprises sur la surface des charbons, que l'on expose chaque fois, après une légère dessiccation, à la flamme d'un bec de Bunsen ou d'une lampe à alcool, jusqu'à ce qu'on ne voie plus se dégager de fumée.

L'albumine seule ne saurait être employée, elle fournit un dépôt trop épais; du reste, elle se coagule rapidement, et se détache en partie avant d'être carbonisée.

Le sucre a pour effet, en passant à l'état de caramel, de pénétrer dans les pores superficiels du charbon et de l'y retenir.

Les gaz se faisant jour à travers la substance en décomposition, forment des myriades de petites vésicules dont les débris charbonneux restent intimement liés au charbon. Ces débris remplacent les mousses dont il a été question plus haut.

On peut, avant de les calciner, saupoudrer les lames avec un peu de poussier de charbon des cornues ou du noir de fumée, en les exposant à la flamme fuligineuse d'une bougie; dans ce cas, les bulles qui naissent sous l'influence du courant sont plus fines et se détachent plus régulièrement.

Il faut prendre la précaution, avant de les mettre en service, de laver les charbons à grande eau pour enlever les parcelles

en excès, lesquelles se fixant accidentellement sur les zincs, produiraient des actions locales. Ainsi préparés, ceux-ci se conservent très-bien. Nous en avons soumis quelques-uns, pendant plus de trois ans, à des essais réitérés, sans qu'ils paraissent encore avoir subi d'altération sensible.

Les avantages qu'ils présentent sont les suivants : leur prix est insignifiant, leur préparation est aussi prompte que facile à exécuter, et ils permettent, par l'emploi seul du zinc et d'un acide étendu, de construire une pile d'une simplicité extrême, capable de fournir un courant d'une grande constance.

On peut adopter pour celle-ci la forme à auges sans cloisons des piles primitives à un seul liquide.

Cette disposition permet de faire plonger plus ou moins et simultanément les couples dans le liquide actif, pour faire varier la quantité, qui dépend aussi des résistances extérieures.

Les tiges de cuivre rivées aux lames positives et négatives doivent se terminer en T dans le même plan, pour qu'on puisse déplacer les serre-fils qui servent à établir les communications. A cet effet, ces dernières sont percées chacune d'un trou à vis de pression, dans lequel peuvent s'engager des fils droits de différentes longueurs. Ceci permet de relier en peu de temps les zincs et les charbons, suivant toutes les combinaisons possibles.

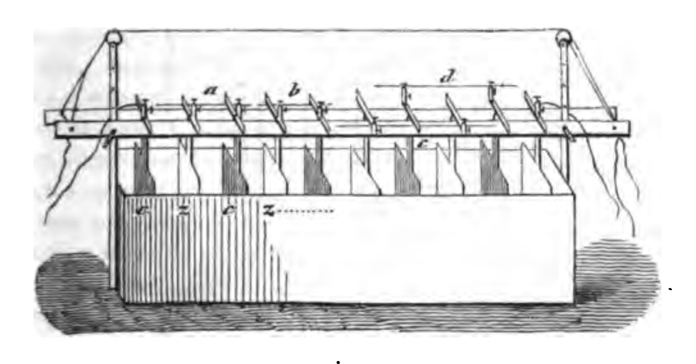
Les tiges, par leur partie coudée, s'appuient transversalement entre deux règles horizontales suffisamment rapprochées, formant coulisse, et mobiles dans le sens vertical.

On peut ainsi soulever d'un seul coup tous les couples, les démonter rapidement, et modifier leur distance réciproque pour établir la tension, résultat auquel on arrive encore en changeant uniquement la position de l'une des lames extrêmes, munie d'un réophore, ce qui revient à supprimer un certain nombre de couples.

Cette pile, à cause de son peu de résistance intérieure, est avant tout une pile de quantité, plutôt que de tension, et convient, par cela même, pour la production des dépôts galvaniques, l'éclairage électrique et les moteurs électro-magnétiques.

Il est aisé toutefois, pour son application à la télégraphie ou aux horloges, de lui donner de la tension, en augmentant, autant qu'il est nécessaire, le nombre de couples, tout en modérant la quantité du courant, et par conséquent l'usure des zincs, par l'emploi de liquides très-faiblement acidulés, et renouvelés d'une façon continue.

Cette figure montre comment on doit disposer les serre-fils quand on veut relier plusieurs zincs et plusieurs charbons.



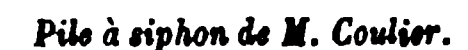
zz. Zincs. *cc*. Charbons. *a*. *b*. } couples disposés en tension. *c*. *d*. } couples disposés en quantité.

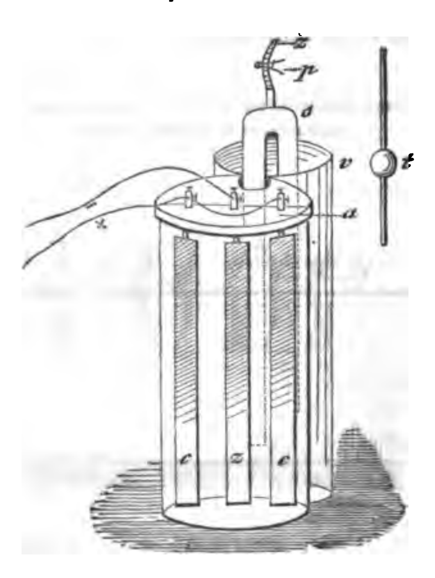
On peut facilement obtenir un courant très-faible, mais de très-longue durée, avec les piles à un seul liquide.

Il suffit de remplir la pile d'eau ordinaire, et de disposer à côté de celle-ci un vase contenant le liquide excitateur; les deux vases étant placés de manière à ce que les liquides soient de niveau, on fait communiquer ces derniers à l'aide d'un siphon amorcé, dont le diamètre est plus ou moins grand, suivant l'effet qu'on veut obtenir.

Comme c'est la diffusion qui se charge de transporter le liquide actif dans la pile, et que cette action est très-lente et très-régulière, on conçoit que le courant ainsi obtenu soit faible et de longue durée; une pile montée sur ce principe par M. Coulier, et amorcée au sulfate de cuivre, fonctionne régulièrement

depuis plus d'un an, et rien ne fait prévoir que son action doive s'affaiblir de longtemps.


Pile à siphon de M. Coulier.



cc. Lames positives } maintenues par le couvercle *a*.
z. Lame négative }
s. Siphon.
v. Vase extérieur à la pile et contenant le liquide excitateur.
t. Tube en verre s'adaptant au tube en caoutchouc x et destiné à amorcer le siphon.
p. Pince comprimant le tube en caoutchouc après que le siphon est amorcé.

Les zincs étant amalgamés avec soin, la pile que je viens de décrire ne dépense que lorsque le circuit est fermé, fonctionnant comme un véritable galvanomètre, elle indique elle-même, par le dégagement visible de l'hydrogène, que l'on peut recueillir et mesurer les moindres variations qui surviennent dans l'état du courant.

Cette qualité en rend l'emploi commode pour certaines recherches scientifiques.

On peut donc, en particulier, l'installer à demeure dans les

laboratoires, où l'on aurait toujours à portée et à peu de frais un courant électrique comme on y a déjà l'eau et le gaz.

Rapport fait à l'Académie des sciences sur les travaux de M. Houzeau, *relatifs à l'ozone;*

Par M. Cahours.

M. Cahours rappelle d'abord les travaux sur l'ozone de Van Marum, de Schœnbein, de MM. Marignac et de la Rive, de MM. Frémy et Edmond Becquerel, Andrews, Beaumert, Andrews et Tait. C'est en 1855 que M. Houzeau publia sur ce sujet important de nouvelles recherches, qu'il a poursuivies jusqu'à ce jour avec une ardeur infatigable.

Dans un premier mémoire, M. Houzeau fit connaître un nouveau mode de préparation qui se distingue de ceux qu'on avait employés jusques-là, parce qu'il est purement chimique. Il consiste à faire agir à froid l'acide sulfurique concentré sur du bioxyde de baryum parfaitement pur. L'oxygène qui se dégage dans cette circonstance est odorant comme l'ozone, et, comme ce gaz, il jouit de la propriété, lorsqu'il est humide, de noircir l'argent et de décomposer l'iodure de potassium avec séparation d'iode et formation de potasse. M. Houzeau signala dans ce travail quelques différences entre l'oxygène odorant préparé par ce procédé et celui qu'on obtient par les procédés de Van Marum et Schœnbein. Il observa en même temps que l'oxygène odorant préparé par sa méthode renfermait plus d'ozone que celui qu'on obtient par les autres procédés.

Dans un autre mémoire il reconnut que l'ozone, quel que soit le mode de sa production, possède une constitution identique à celle de l'oxygène actif fourni par le bioxyde de baryum, confirma les expériences de M. Andrews, et démontra de la manière la plus nette que l'ozone ne saurait être considéré comme un tritoxyde d'hydrogène, que ce principe prend non-seulement naissance lorsqu'on fait passer une série d'étincelles dans de l'oxygène parfaitement sec renfermé dans des ampoules

de verre, mais encore lorsqu'on a tapissé préalablement leurs parois intérieures d'une couche uniforme et légère d'acide phosphorique anhydre.

M. Cahours expose ensuite la nouvelle méthode de M. Houzeau pour reconnaître et doser l'ozone. Cette méthode consiste à remplacer le papier ioduro-amidonné de Schœnbein par un papier de tournesol rouge vineux imprégné dans la moitié de sa longueur d'une dissolution au centième d'iodure de potassium neutre. Cette partie bleuit sous l'influence de l'ozone, par suite d'une production de potasse, tandis que le chlore, le brome, les composés nitreux, qui décomposent également l'iodure de potassium ne donnent lieu à aucune coloration semblable. La portion du papier de tournesol qui est privée d'iodure sert de témoin pour les principes alcalins; au contact du gaz ammoniac, par exemple, le papier mi-ioduré bleuit dans toute sa longueur, taudis que l'ozone n'affecte que la partie qui est imprégnée d'iodure neutre. Il n'y a donc pas de confusion possible.

M. Houzeau a fondé sur ce même principe une méthode volumétrique, rapide et exacte tout à la fois, pour le dosage de l'ozone. Elle consiste à apprécier le poids de ce dernier corps d'après la quantité de potasse produite, résultat auquel il parvient en faisant passer le gaz chargé d'ozone à travers une dissolution titrée d'acide sulfurique très-étendu, contenant de l'iodure de potassium neutre. Au contact de l'acide, l'ozone transforme nettement l'iodure de potassium en potasse qui s'unit à l'acide et en iode qui se précipite. On chasse l'iode en soumettant la liqueur à l'ébullition, puis, après le refroidissement, on détermine la proportion d'acide restant au moyen d'une eau de chaux titrée. M. Cahours s'est assuré de l'exactitude de cette méthode.

Appliquant à l'atmosphère sa méthode d'investigation, l'auteur reconnut dans l'air de la campagne l'existence d'un principe qu'il considéra comme de l'ozone, le papier de tournesol y bleuissant fréquemment dans la partie iodurée. M. Cloez assura que dans certaines circonstances, ce que l'on avait pris pour de l'ozone n'était peut-être que de la vapeur d'acide hypoazotique. Dans le but de répondre à ces objections,

M. Houzeau entreprit une série d'expériences que M. Cahours rappelle dans son rapport. Parmi les expériences de l'auteur nous nous bornerons à faire connaître les suivantes. Deux expériences comparatives faites avec de l'air de la campagne et de l'air contenant en volume 0,00005 d'acide hypoazotique ont démontré que cette atmosphère artificielle agissait bien moins activement que l'air normal examiné comparativement, encore bien qu'on pût y déceler l'existence des composés nitreux. Ces derniers ne sauraient donc être, d'après cela, la cause des altérations que l'air atmosphérique fait subir aux réactifs employés pour en constater l'activité chimique.

M. Frémy ayant émis la pensée que dans beaucoup de circonstances la coloration du papier de tournesol vineux observée par M. Houzeau pourrait bien être la conséquence de la formation de l'eau oxygénée, ce dernier chimiste a employé pour le dosage de ce composé l'iodure de potassium et l'acide sulfurique titré.

En examinant l'eau de pluie tombée en rase campagne, la rosée recueillie sur des herbes, la vapeur d'eau condensée sous forme de givre contre les parois d'un récipient fortement refroidi, l'auteur n'a pu y reconnaître la moindre trace d'eau oxygénée, bien que, dans ces différents cas, l'atmosphère se soit montré active à l'égard du papier de tournesol vineux mi-ioduré. Il suffisait au contraire, d'ajouter 0mm,122 de bioxyde d'hydrogène à 1 décilitre de l'eau de pluie ou à la rosée recueillie dans les expériences précédentes pour y déceler immédiatement l'existence de ce produit. M. Houzeau en conclut que la vapeur d'eau oxygénée ne saurait être la cause des altérations que l'atmosphère fait éprouver au papier de tournesol mi-ioduré employé comme réactif de l'ozone.

M. Cahours considère la substitution du papier de tournesol de M. Houzeau au papier de Schœnbein comme un progrès sérieux ; l'emploi de ce réactif circonscrit nettement le problème sur lequel les travaux du célèbre physicien de Bâle ont appelé l'attention du monde savant.

Plusieurs caractères chimiques prouvent l'analogie de propriétés qui existent entre l'air de la campagne et l'ozone, et il est probable que c'est à cet agent que l'atmosphère emprunte

son activité signalée par le papier de tournesol mi-ioduré. Les conclusions de M. Houzeau ont été confirmées par Schœnbein et M. Andrews. Pour Schœnbein, il y a parfois de l'ozone dans l'air, parce que, dans certains cas, cet air brunit, en le peroxydant, un papier imprégné de protoxyde de thallium, ce que ne sauraient produire ni l'eau oxygénée, ni les composés nitreux qui sont sans action sur cet oxyde. Pour M. Andrews, ce ne peuvent être ni le chlore, ni le brome, ni l'iode qui colorent les papiers ozonométriques, parce que de l'air dans lequel on a répandu des traces de ces corps ne cessse pas de colorer le papier ioduro-amidonné, quand on le fait passer à travers un tube suffisamment chauffé, alors qu'au contraire de l'air actif placé dans les mêmes conditions de température perd immédiatement cette faculté, par suite de la transformation en oxygène inactif, qu'éprouve l'ozone sous l'influence de la chaleur.

M. Houzeau ne s'est pas borné à établir l'existence de ce principe dans l'air, mais il a recherché et déterminé les circonstances relatives à sa diffusion dans l'atmosphère, telles que l'influence des localités et des saisons, les grandes perturbations atmosphériques, etc.

Pour les observations *ozonométriques*, l'auteur expose chaque jour à l'air un nouveau papier, soustrait à l'influence du soleil ou de la pluie par un entonnoir en carton renversé, et il note chaque jour si le papier a ou n'a pas bleui.

Bien que les expériences de M. Houzeau paraissent précises, M. Cahours croit qu'il est prudent de faire quelques réserves sur l'existence de l'ozone dans l'air. Il serait possible, en effet, que le papier ozonométrique fût coloré par la vapeur d'eau oxygénée, et que les appareils employés pour opérer la condensation de cette substance, en amènent la décomposition. Tant qu'on n'aura pas établi la présence de l'ozone dans l'air normal par un caractère direct, n'appartenant qu'à ce corps, tel que l'oxydation à froid de l'argent humide, il sera permis de conserver des doutes sur la présence de l'ozone dans l'air atmosphérique.

P.

Détermination de la matière colorante du bois de Campêche dans le vin par l'acétate neutre de cuivre;

Par M. Lapeyrère, pharmacien de la marine.

A la suite de quelques études faites sur les principes colorants du bois de Campêche, j'ai remarqué que l'*hématine*, en présence d'un sel de cuivre, se colore en bleu céleste.

J'ai eu l'idée d'appliquer cette propriété, que M. Malaguti attribue à l'*hématéine*, à la recherche de la matière colorante du bois de Campêche dans le vin; et j'ai trouvé qu'une bande de papier Berzélius préalablement imbibée d'une solution concentrée d'*acétate neutre de cuivre*, prend une teinte *bleue violacée*, lorsqu'elle est plongée dans un vin dont la couleur a été empruntée au bois de Campêche.

Pour opérer avec toute sûreté, il faut, après avoir retiré le papier du liquide, promener un instant le long de la bandelette, la goutte de vin suspendue à son extrémité; on fait sécher ensuite assez rapidement. La teinte est d'autant plus intense, que la fraude est moins ménagée.

Quand le vin est naturel, le papier à réactif offre une coloration *grise* ou tout au plus d'un *gris rosé*.

Avec le suc de betterave la couleur du papier passe au rouge pâle.

Je n'ai pu encore l'essayer avec les sucs de baies d'hièble ou de sureau.

Enfin, dès aujourd'hui, après avoir reconnu par une solution de potasse qu'un vin est falsifié, on pourra s'assurer si la fraude est due au bois de Campêche ou au suc de betterave.

Ce fait est sans doute fort peu important pour la science; mais il pourra peut-être intimider un peu plus les fraudeurs de vins, dont l'industrie s'étend, de nos jours, sur une si grande échelle.

Examen chimique d'une eau sulfureuse ;

Par M. Gossart, professeur à l'École de médecine et de pharmacie d'Arras.

La compagnie houillère de Meurchin (Pas-de-Calais) faisait creuser un puits d'extraction sur le territoire de cette commune, lorsque, parvenus à 250 mètres de profondeur, les ouvriers virent jaillir, à deux places différentes, une abondante quantité d'eau dont la température était de 43 à 50 degrés centigrades, et répandait une forte odeur d'acide sulfhydrique.

C'est dans une plaine à peine ondulée, sur un plateau uni, qu'est situé le puits. Bien avant d'arriver à la profondeur indiquée, l'ingénieur avait remarqué que les couches successives que l'on rencontre ordinairement étaient soulevées fortement.

Ainsi envahie par les eaux, la fosse dut être abandonnée. Ce grand puits circulaire fut vite rempli, mais l'eau s'arrêta à 9 mètres de la surface du sol. Si, au lieu d'être sur un plateau, le puits débouchait dans la vallée qui n'est pas loin, il est vraisemblable que l'on eût obtenu ainsi une fontaine artificielle d'eau thermale sulfureuse.

Depuis l'eau s'est refroidie ; je pense que le contact d'une grande surface de maçonnerie récente, ainsi que la présence de quelques pieux de bois, a pu modifier légèrement la composition primitive.

Pour doser les substances solides et les rechercher, je me suis servi de la méthode de Fresenius, et j'ai contrôlé par la méthode de Murray.

Trouvé par litre.

	cc.
Acide sulfhydrique libre.	17,48
Acide carbonique.	6
Azote.	23,44
	gr.
Soufre combiné.	0,005
Acide carbonique à l'état de carbonate.	0,016
Oxyde de calcium.	0,285
Oxyde de magnésium.	0,111

Oxyde de sodium	1,126
Oxyde de potassium	0,044
Ammoniaque	Traces indéterminées.
Oxyde de fer	
Oxyde d'aluminium	
Oxyde de lithium	
Chlore	0,882
Acide sulfurique	1,137
Acide silicique	0,019
Fluor	Indéterminé.
Acide phosphorique	Traces.

Calculé par litre.

	cc.
Acide sulfhydrique	17,48
Acide carbonique	6
Azote	23,44

	gr.
Sulfure de calcium	0,011
Sulfate de chaux	0,624
Sulfate de potasse	0,083
Sulfate de soude	1,258
Chlorure de magnésium	0,275
Chlorure de sodium	1,105
Silice	0,026
Sulfates d'alumine, de lithine, de fer, phosphate de chaux	Iñdéterminés.
Fluor	Tra^ces,
Matière bitumineuse	0,013
Total des produits solides	3,395

L'eau est limpide; sa densité est de 1,0021; son odeur est fortement sulfureuse; l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque ne la troublent pas d'abord; agitée dans une carafe avec de l'air, elle se trouble, et il se dépose du soufre. Abandonnée dans un vase ouvert, elle laisse déposer du soufre en commençant par la surface, et quelques rares flocons lanugineux; après une longue exposition à l'air, le soufre primitivement déposé disparaît; après plusieurs mois de mise en bouteille, elle n'avait perdu que 2 degrés sulfhydrométriques; de l'eau puisée à 230 mètres de profondeur et de l'eau prise à la surface du puits possédaient le même degré sulfhydrométrique. Ce qui prouve que l'oxygénation qui se produit à la surface

trouve dans la matière organique, probablement un réducteur compensant le premier effet. . . . . .

La matière organique n'est pas abondante dans cette eau; elle n'a pas été dosée à cause de la présence de quelques pièces de bois.

Si l'acide sulfhydrique est excessivement facile à doser lorsqu'il est seul, au moyen de la méthode de Dupasquier, il en est autrement lorsqu'il se trouve en présence d'un sulfure ou d'un hyposulfite, parce que l'un et l'autre forment combinaison avec l'iode. Les recommandations de Henry et Filhol, que j'ai suivies d'abord, ne m'ont pas donné de résultat satisfaisant. C'est ainsi que l'argent en poudre n'a pas privé l'eau de son odeur sulfureuse, même après huit jours de contact, et par l'emploi du bicarbonate de potasse, comme le recommande Filhol. J'ai été obligé d'employer plus d'iode que le total de celui employé sur l'eau naturelle. J'ai donc cherché un autre procédé.

L'eau à examiner n'étant nullement alcaline, j'ai pensé qu'il n'y existait pas de sulfure de sodium, mais bien plutôt du sulfure de calcium. Ayant fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans un lait de chaux privé d'air, ayant filtré et fait bouillir en vase clos en recevant les vapeurs dans une solution d'acide arsénieux, je n'ai obtenu, dans cette solution, qu'un trouble excessivement léger, ce qui me fait supposer que le sulfure de calcium ne se décompose que très-peu avec l'eau à l'ébullition. Partant de là, voici comment j'ai opéré :

J'ai rempli jusqu'à la naissance du col un ballon de 1,500 grammes de l'eau minérale, j'ai adapté deux tubes, l'un deux fois recourbé, plongeant à la surface d'un flacon de Woulf, l'autre recevant un tube de caoutchouc pouvant se fermer à volonté. Du flacon de Woulf, que j'ai plongé dans l'eau froide, partait un tube communiquant avec trois tubes à boule de Liebig placés bout à bout. Ces tubes et le flacon de Woulf ont été remplis en quantité suffisante d'une solution d'acide arsénieux. Cela fait, j'ai balayé l'air de ces tubes et du ballon en introduisant par le tube de caoutchouc du ballon un courant d'acide carbonique. Je fermai ce tube, puis j'amenai graduellement à l'ébullition, ayant soin de refroidir le fla-

con de Wouff servant de récipient condensateur, de temps en temps laissant échapper un peu de vapeur par le tube de caoutchouc surmontant le ballon, j'y présentai un papier imprégné d'azotate d'argent ammoniacal et d'acétate de plomb basique; lorsque ces papiers ne noircirent plus, j'adaptai à ce tube un autre tube communiquant avec un flacon rempli d'hydrogène pur, afin de remplir le vide. Je laissai refroidir. Je changeai alors les flacons et les tubes que je remplaçai par une autre série; puis j'introduisis dans le liquide restant un peu d'acide chlorhydrique étendu, et je portai de nouveau à l'ébullition en agissant comme précédemment, et j'obtins une nouvelle quantité de sulfure d'arsenic. Du poids de chacun des précipités séchés et pesés, je calculai le poids du soufre, et par suite le volume de l'acide sulfhydrique libre et le poids du sulfure de calcium. Ce poids coïncide absolument avec le poids du soufre trouvé par la méthode de Dupasquier. Après le refroidissement de la liqueur, l'eau ne prenait plus qu'une goutte d'iode. Je crois le résultat aussi axact que possible.

J'avais essayé d'enlever l'acide sulfhydrique libre à froid par un courant d'hydrogène lavé dans une solution mercurielle, mais je n'ai pas réussi par ce moyen.

En résumé, l'emploi de l'argent en poudre ne m'a pas paru décomposer l'acide sulfhydrique libre dans une eau minérale. Son ébullition un peu prolongée me paraît préférable pour doser l'acide sulfhydrique d'un sulfure en solution. Une addition d'acide chlorhydrique et l'ébullition me paraissent aussi le meilleur procédé.

L'acide sulfhydrique n'étant pas complétement absorbé par le flacon de Woulf ni par le premier tube à boule, il convient d'en mettre un second; le troisième sert à prouver que tout a été absorbé par le second.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Note sur le sucre interverti;

Par M. Dubrunfaut.

Une Note de M. Maumené, insérée dans l'un des derniers numéros des *Comptes rendus*, rectifie la composition que nous avons donnée du sucre interverti, et cette rectification s'appuie sur deux analyses faites par la cristallisation du glucose et du glucosate de sel marin, qui, se contrôlant réciproquement, inspirent confiance à l'auteur.

La rectification de M. Maumené, nous pouvons le dire de suite sans hésitation, est une erreur dont les chimistes expérimentés reconnaîtront facilement la cause. Nous aurions pu, à la rigueur, nous dispenser de la discuter, attendu qu'une Note insérée en 1856 dans les *Comptes rendus* (t. XLII, p. 901) renferme tous les éléments utiles pour la mettre en relief et la réfuter. Cependant, comme l'erreur produite sous certaines formes se propage plus rapidement que la vérité, nous croyons devoir indiquer ici les causes de cette erreur.

Comment comprendre qu'un chimiste ait pu concevoir la pensée de baser une analyse quantitative du sucre interverti sur la minime proportion de glucose ou de glucosate dextrogyre que la force de cristallisation peut en faire sortir, et de doser ainsi, sans autre examen, le sucre lévogyre par différence? Le glucose éliminé dans ces conditions est évidemment celui que nous avons opposé à M. Biot en 1849 (*Comptes rendus*, t. XXIX, p. 51) pour justifier la composition complexe d'un produit que la science considérait comme simple avant nos travaux; mais avec les données élémentaires reçues sur la dissolution, la saturation et la cristallisation, nous n'aurions jamais pu admettre que notre expérience démonstrative de composition qualitative renfermât en même temps les éléments d'une analyse quantitative. Telle est cependant la base qui a servi à M. Maumené pour justifier la correction qu'il propose.

La composition que nous avons donnée a été obtenue par des méthodes diverses, qui se contrôlent et s'affirment les unes par les autres; elle est d'accord avec tous les faits connus; elle est en harmonie parfaite avec les pouvoirs rotatoires moléculaires du sucre interverti et avec ceux des éléments que la science leur a assignés. La synthèse elle-même justifie avec précision les données et les nombres de l'analyse.

Si l'on admettait, au contraire, la composition calculée par M. Maumené, le sucre interverti, au lieu de contenir 50 pour 100 de sucre lévogyre, en contiendrait l'énorme proportion de 88 en nombres ronds, et le complément 12 serait du glucose dextrogyre pur, séparable intégralement par une simple cristallisation, soit à l'état de glucose intègre, soit à l'état de glucosate de sel marin. En d'autres termes, ces substances cristallisables et très-solubles dans l'eau, seraient séparées intégralement de l'eau et du lévulose qui les retenaient en dissolution ou en combinaison avant la cristallisation : toutes hypothèses gratuites qui sont en contradiction avec les faits et avec les théories les plus élémentaires admises par la science.

Les expériences de M. Maumené sont probablement exactes, et nous n'avons nul besoin de les vérifier ni d'en controverser les nombres; seulement il est évident pour nous que l'expérimentateur les a mal choisies pour la vérification qu'il voulait faire, et qu'il en a tiré des conséquences impossibles et par là même inadmissibles.

Il a tout simplement extrait par cristallisation le glucose dextrogyre qui était extractible par ce moyen, soit environ un quart de ce qui existait dans le mélange sirupeux, et il a dosé par différence et comme lévulose les trois quarts qui sont restés en dissolution dans l'eau mère de cristallisation. En définitive, il a considéré comme lévulose pur cette eau mère, qui, d'après nos analyses, renfermerait en réalité 50 de lévulose et 38 de glucose dextrogyre incristallisable et inextractible dans ces conditions. Une erreur de ce genre a pu être commise à une autre époque pour les sucs de canne, en ne considérant que le sucre extrait par cristallisation et en négligeant celui qui reste enchaîné dans le résidu mélasse. Les cannes folles des colonies ne donnent que de la mélasse, quoiqu'elles renferment une

grande proportion de sucre prismatique rendu incristallisable par la présence du sucre interverti ; dans la pratique saccharimétrique des sucres coloniaux, on admet, en effet, avec vraisemblance, que, le sucre interverti immobilise son poids de sucre prismatique en mélasse. Si le sucre interverti se vendait au titre glucose dextrogyre, on pourrait avec non moins de vraisemblance admettre, comme base de ce genre de saccharimétrie, l'analyse de M. Maumené rapprochée de la nôtre, et poser comme règle que le lévulose annule en mélasse incristallisable les trois quarts de son poids de glucose dextrogyre.

En admettant la composition immédiate du sucre interverti telle qu'elle résulte, d'une manière incontestable, de nos travaux, c'est-à-dire, en admettant qu'il ne renferme que les deux glucoses spécifiés, et que ces glucoses sont le glucose mamelonné de raisin et le lévulose découvert par M. Bouchardat dans le sucre d'inuline, il était facile de vérifier sa composition quantitative à l'aide d'une méthode simple que nous avons décrite, qui est fondée sur une propriété optique, bien caractéristique du lévulose. Ce sucre a un pouvoir rotatoire connu, qui permet de conclure son poids de la rotation prise à la température de + 14 degrés; et nous avons reconnu par expérience que cette espèce de sucre perd exactement le quart de son pouvoir rotatoire moléculaire, en passant de la température + 14 degrés, à la température de + 52 degrés, de sorte qu'il suffit de faire deux observations optiques pour déceler sa présence dans un mélange de substances, même optiquement actives et pour conclure la proportion pondérale dans laquelle il s'y trouve. Le plan de la polarisation primitive se déplace, dans ce cas, de gauche à droite par suite de l'élévation de température, de sorte qu'en multipliant par 4 le nombre qui exprime ce déplacement, on a le pouvoir rotatoire absolu du lévulose cherché. Une pareille expérience, appliquée au sucre interverti, donne la proportion de lévulose qui permet de conclure le glucose dextrogyre par différence. Avons-nous besoin de dire que ce mode d'expérimentation, utilisé dans le cas qui nous occupe, justifie notre analyse controversée?

Nous nous garderons bien de croire et d'affirmer que nos

travaux ont dit le dernier mot sur la constitution complexe du sucre interverti, et nous avons même publié des faits qui tendraient à y faire admettre d'autres produits, ce qui ôterait aux résultats de l'inversion sa simplicité originelle. Ainsi nous avons soupçonné que la pectine, dont nous avons trouvé des traces dans les produits de notre méthode de séparation du lévulose par la chaux, pourrait être un produit normal de la transformation du sucre prismatique par les acides. Ainsi encore notre curieuse observation sur le mode de sélection des matériaux immédiats du sucre interverti, effectuée par les globules du ferment dans la fermentation vineuse se conçoit et s'explique mal dans l'état actuel de la science (*Comptes rendus* 1847, t. XXV, p. 308). Nous aurons d'ailleurs l'occasion de revenir sur ces questions, en exposant ailleurs, en détail, des faits et des explications qui ne peuvent trouver place ici.

De l'état naissant;

Par M. H. Sainte-Claire-Deville.

Il est absolument indispensable de donner à chacune des expressions dont on se sert dans les sciences, une définition précise et invariable. Le mot *état*, usité en chimie, a particulièrement besoin de recevoir une acception qui ne permette plus de l'employer dans un sens vague et indécis, d'où résultent presque nécessairement des idées toujours confuses et souvent fausses. On doit entendre d'une manière générale par *état d'un corps* l'ensemble de toutes les propriétés dont il est doué, y compris sa composition, ou la propriété qu'il possède d'être réduit par l'analyse à un ou plusieurs corps déterminés Aujourd'hui un très-grand nombre de substances peuvent se présenter sous des états différents qu'il est encore bon de définir dans chaque cas particulier. Un corps simple n'est caractérisé que par les composés qu'il est susceptible de fournir, et non plus, comme autrefois, par certaines propriétés spécifiques et invariables. Les grandes découvertes de la science moderne, depuis Mitscherlich, ont en effet prouvé qu'un corps simple

peut présenter plusieurs états allotropiques, suivant l'expression de Berzélius : le nombre de ces états est illimité. Ainsi nous appelons *phosphore* un corps simple qui, en se combinant avec l'oxygène, donne de l'acide phosphorique. Mais quand on étudie le phosphore lui-même, on voit qu'il possède divers états. Un certain nombre de propriétés constitue le phosphore rouge de Schrötter; un autre ensemble constitue le phosphore blanc. Si l'on prend le soufre dont les états si nombreux ont été observés avant les états du phosphore, on rencontre dans la multiplicité des propriétés si différentes des divers soufres, dont le plus intéressant a été découvert par mon frère, l'argument le plus puissant qu'on puisse fournir aux partisans de l'unité de composition de la matière.

Le mot *état*, quand il est appliqué aux diverses manifestations d'un corps composé, l'état isomérique par exemple, se définit, comme l'état allotropique, par l'ensemble des propriétés du corps composé que l'on considère.

Maintenant, que peut signifier ce qu'on appelle l'*état naissant* d'un corps quelconque? Pouvons-nous donner à cette expression une définition précise, même en la détournant de ce sens vague qu'on lui prête aujourd'hui? Je ne le crois pas : l'état naissant représenterait un ensemble de propriétés n'appartenant à un corps simple ou composé qu'au moment précis où celui-ci se sépare d'une combinaison quelconque. Ne voit-on pas de suite que, ces propriétés étant nécessairement inconnues, celles que nous supposons exister introduisent dans nos explications un cercle vicieux ou l'intervention d'une cause occulte.

Un corps, au moment où il sort d'une combinaison, est né ou n'est pas né. Il ne peut en même temps être combiné et non combiné, simple et composé; il ne peut être naissant. On ne suppose un état naissant que pour prêter à la matière un système de propriétés arbitrairement choisies afin d'expliquer des faits qui n'en sont pas plus clairs. Je vais essayer de démontrer par des expériences et par quelques raisonnements que cette fiction est inutile, et par suite nuisible à la science.

En général on fait intervenir l'état naissant pour expliquer des phénomènes qui se passent dans le sein de liquides, où des échanges d'éléments s'effectuent entre des matières dissoutes,

Qui peut dire quel est l'état d'agrégation de ces éléments dans de pareilles conditions? Qui sait, par exemple, dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique répandu dans une certaine quantité d'eau, quels sont les liens qui unissent ensemble les éléments: chlore, azote, hydrogène, oxygène? Dans un précédent travail (1), j'ai montré que des différences d'état physique du même ordre ne permettaient pas plus de supposer l'existence de l'acide sulfurique et de la potasse, dans le sulfate de potasse dissous, qu'il n'est possible aujourd'hui d'identifier le phosphore rouge et le phosphore blanc, le soufre octaédrique ou prismatique et le soufre insoluble. Les mêmes raisons, fondées surtout sur le dégagement de chaleur produit au contact de l'eau avec l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique et sur la chaleur de contraction de ces matières au moment de leur mélange, ne nous permettent guère de préjuger l'état de ces acides dans de pareilles dissolutions. Puisque cet état est inconnu, il n'est pas rationnel de supposer qu'il puisse changer au contact d'une quatrième substance, pour prendre pendant un temps indéfiniment court une forme également inconnue: l'état naissant. Je vais développer cette pensée et montrer que toutes ces hypothèses sont inutiles, en m'appuyant sur une série de phénomènes qu'on rapporte ordinairement à l'état naissant. J'étudierai donc l'action que le zinc exerce sur des dissolutions d'acide sulfurique, ou d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique, le résultat final étant la production du sulfate, du nitrate ou du chlorure de zinc, et la formation de l'ammoniaque.

On lit dans le *Traité de chimie* de M. Regnault (t. I, p. 173) les lignes suivantes, qui représentent bien, à mon sens, l'opinion actuelle sur les phénomènes que je viens de citer:

Quand on dissout du zinc dans de l'acide azotique étendu d'eau, la liqueur se trouve renfermer une quantité notable d'azotate d'ammoniaque. Cette formation s'explique de la manière suivante: en dissolvant du zinc dans de l'acide azotique très-étendu d'eau, il se dégage du gaz hydrogène, et il se forme de l'azotate d'oxyde de zinc; la réaction est la même que celle qui a lieu au contact du zinc et de l'acide sulfurique étendu d'eau. Si l'on traite, au contraire, le zinc par l'acide azotique concentré, le zinc s'oxyde aux dé-

(1) *Sur l'affinité: Leçons de la Société chimique*; Hachette.

pens d'une portion de l'acide azotique. Il se forme encore de l'azotate de zinc, et il se dégage de l'azote et des oxydes de l'azote. Enfin si l'on traite le zinc par l'acide azotique d'une concentration moyenne, les deux réactions ont lieu à la fois, le zinc s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'eau et aux dépens de l'oxygène d'une portion de l'acide azotique; et il se sépare un mélange d'hydrogène et d'azote. Ces deux gaz, se rencontrant à l'état naissant dans la liqueur, se combinent alors et produisent de l'ammoniaque. Aussi trouve-t-on une grande quantité d'ammoniaque dans la liqueur. On obtient une quantité encore plus grande d'ammoniaque en dissolvant le zinc dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique étendu d'eau. On verse d'abord la dissolution d'acide sulfurique sur le zinc, puis on ajoute, goutte à goutte, l'acide azotique jusqu'à ce que le dégagement de gaz hydrogène cesse entièrement; le zinc continue à se dissoudre sans dégagement d'hydrogène, qui reste en entier dans la liqueur à l'état d'ammoniaque.

Nous constaterons par la suite un grand nombre de faits semblables. Des gaz qui ne se combinent pas, lorsqu'on les mélange à l'état gazeux, se combinent souvent au moment où ils deviennent libres dans une dissolution. On dit alors qu'ils se combinent à l'état naissant.

1° Je commencerai par démontrer que jamais, dans aucune circonstance de température ambiante ou de concentration, l'acide nitrique ne peut donner de l'hydrogène au contact du zinc et que la quantité d'ammoniaque produite est absolument indépendante de l'état de concentration de l'acide.

Je prends de l'acide nitrique pur, contenant 48,3 pour 100 d'acide anhydre, je le dissous dans de l'eau distillée, bouillie et refroidie dans de l'acide carbonique, de manière à chasser aussi complétement que possible l'air dissous dans la liqueur; j'y introduis du zinc, en ayant soin d'écarter entièrement l'action de l'air.

Le vase dans lequel je fais l'expérience étant absolument plein et fermé, la dissolution du zinc s'effectue sans qu'il y ait dégagement visible de gaz; mais si je fais bouillir la liqueur dont j'ai séparé le zinc, ce gaz devient apparent : c'est du protoxyde d'azote sans bioxyde. Ainsi une dissolution contenant, pour 600 grammes d'eau, $1^{gr},20$ d'acide hydraté ou $0^{gr},58$ d'acide anhydre (1/601), dissout le zinc avec production de 23 centimètres cubes de protoxyde d'azote et formation d'une quantité notable d'ammoniaque.

Le protoxyde ainsi obtenu pouvait bien contenir un peu d'azote, mais ne renfermait pas trace d'hydrogène. En mettant en contact avec du zinc une liqueur contenant 20 grammes

d'acide hydraté, ou 9gr,66 d'acide anhydre, mélangé avec 400 parties d'eau (1/41), il se produit à l'ébullition, en outre de l'azotate de zinc et de l'azotate d'ammoniaque, un gaz ayant un volume de 420 centimètres cubes et contenant les éléments suivants :

Bioxyde d'azote.	58,8
Protoxyde d'azote.	7,6
Azote.	30,2
Oxygène (accidentel). . .	3,4
	100,0

Dans ces expériences et dans d'autres plus nombreuses, que je réserve pour un mémoire détaillé, je n'ai pu trouver aucune trace d'hydrogène.

Aucune expérience ne nous permet, aujourd'hui, de déterminer la chaleur de combinaison de l'azote avec l'oxygène, correspondante à la formation de 1 équivalent d'acide azotique étendu. Les expériences que je viens de décrire nous autorisent à conclure que cette quantité de chaleur est moindre que 34,462 calories, chaleur de combinaison de 1 équivalent d'hydrogène avec 1 équivalent d'oxygène. Les travaux de M. Favre nous apprennent que la chaleur nécessaire pour transformer 1 équivalent d'acide nitrique étendu en bioxyde d'azote et oxygène est égale à 20,655 calories, nombre bien inférieur à 34,462 calories nécessaires pour décomposer 1 équivalent d'eau. Ceci explique comment l'oxydation du zinc s'effectue uniquement aux dépens des éléments de l'acide azotique, dans ce cas particulier où le produit de la réaction est du bioxyde d'azote.

2° Voyons maintenant quelles sont les circonstances qui accompagnent la formation de l'azotate d'ammoniaque dans la réaction du zinc sur l'acide nitrique.

Quand on traite du zinc par un excès d'acide nitrique, on obtient dans la liqueur de l'acide nitreux (AzO^3)(1), du bioxyde d'azote en petite quantité (à cause de son insolubilité) du prot-

(1) Je rappellerai que M. Terreil a constaté déjà la présence de l'acide nitreux dans la liqueur acide et a fait à ce propos des observations bien intéressantes, dont je regrette de ne pouvoir parler ici.

oxyde d'azote en quantité souvent considérable [à cause de son coefficient élevé de solubilité (1/2)], de l'azote en très faible proportion et enfin de l'ammoniaque. Il est clair qu'il ne se dégage à l'état de gaz que les éléments insolubles dans la liqueur, ou dont elle est saturée.

L'explication de tous ces phénomènes peut être donnée sans aucune hypothèse et sans faire intervenir l'idée d'un état particulier ou naissant de l'hydrogène, lequel, on le sait maintenant, ne peut jamais être fourni par la réaction.

Le dégagement de l'azote dans la réaction du zinc sur l'acide nitrique s'explique ordinairement par la formule suivante :

$$5Zn + 6AzO^5 = 5(ZnO, AzO^5) + Az.$$

En simplifiant, 1 seul équivalent d'acide nitrique supposé anhydre se décompose en présence de 5 équivalents de zinc, de sorte que, dans la liqueur, où l'acide nitrique peut être considéré comme bihydraté (AzO^5,2HO) si l'on enlève à ce système 5 équivalents d'oxygène, il restera

$$AzH^2O^2 = \tfrac{1}{2}(AzO^3, AzH^4O),$$

c'est-à-dire de l'azotite d'ammoniaque. L'expérience prouve qu'une partie seulement de cet azote reste combinée avec les éléments de l'eau, l'autre se dégageant sous forme gazeuse, ce qui rend compte de la formation, dans la liqueur, de l'acide nitreux, de l'azote et d'une partie de l'ammoniaque.

Le dégagement de protoxyde d'azote s'interprète par la formule

$$4Zn + 5AzO^5 = 4(ZnO, AzO^5) + AzO.$$

En simplifiant, 1 équivalent d'acide nitrique supposé anhydre se décompose en présence de 4 équivalents de zinc, de sorte que l'acide nitrique pouvant être considéré dans la liqueur comme trihydraté (AzO^5,2HO), si l'on enlève à ce système 4 équivalents d'oxygène, il restera

$$AzH^2O^3 = \tfrac{1}{2}(AzO^5, AzH^4, O),$$

c'est-à-dire du nitrate d'ammoniaque. L'expérience prouve qu'une partie seulement du protoxyde d'azote (AzO,H^2O^2)

reste combinée avec les éléments de l'eau, l'autre se dégageant sous forme gazeuse ou restant dissoute, ce qui rend compte de la formation du protoxyde d'azote et d'une portion de l'ammoniaque.

Dans ce genre d'explications, qui n'exige l'hypothèse d'aucun état nouveau et inconnu de la matière, l'ammoniaque proviendrait des éléments de l'acide nitrique bihydraté; le nitrite d'ammoniaque (AzO^2H^2) et le nitrate d'ammoniaque (AzO^3H^2) sont considérés comme deux termes de désoxydation de l'acide nitrique à 2 équivalents d'eau (AzO^7H^2).

L'azote et le protoxyde d'azote pourraient aussi provenir d'une décomposition incomplète ou dissociation du nitrite et du nitrate d'ammoniaque, si instables de leur nature (1). J'ai eu occasion de faire voir comment la diffusion des sels dans l'eau (2) pouvait en provoquer la dissociation. Les grands travaux de Graham sur la diffusion et la dialyse en sont une preuve manifeste. Les dernières expériences de M. Marignac l'amènent à la même conclusion.

Tous ces phénomènes rentrent donc dans la classe de ceux que nous connaissons, et que nous expliquons sans hypothèses spéciales.

Il me reste encore à montrer dans quelle proportion l'ammoniaque et le protoxyde d'azote, l'azote et l'acide azoteux se produisent dans une liqueur où la composition, la température et la tension des gaz dissous sont connues. J'ai fait un grand nombre de déterminations de ce genre, dont les résultats ne peuvent trouver place dans cet extrait, au moyen d'appareils assez compliqués qui seront décrits dans un mémoire détaillé. J'ai traité le zinc successivement par 1,000 grammes d'eau contenant 2, 4, 6,..., 20 grammes d'acide nitrique anhydre. Voici les tableaux de la première et de la dernière expérience, où je ramène les quantités de zinc dissous à l'équivalent 33, et dans lesquels je détermine les quantités de zinc que chacun des éléments trouvés dans la liqueur a transformé en oxyde :

(1) Surtout dans un courant de gaz. (*Voir* les expériences de M. Gernez.)
(2) Voir *Leçons devant la Société chimique* (1866, Hachette), *sur la dissociation*, pages 269 et suivantes.

	Acide anhydre. . . 8 Eau. 1000			Acide anhydre. . . 10 Eau. 1000		
	Quantités produites.	Zinc oxydé.	Acide consommé.	Quantités produites.	Zinc oxydé.	Acide consommé.
Ammoniaque. . .	0,825	12,81	2,62	0,626	12,83	2,63
Azote.	1,004	11,83	3,87	0	0	0
Protoxyde d'azote.	0	0	0	1,888	11,33	4,63
Acide azoteux. . .	4,813	8,36	6,84	6,095	8,84	7,23
		33,00	13,33		33,00	14,49

Mes expériences prouvent que la quantité d'ammoniaque, la quantité de zinc dont celle-ci, en se formant, a provoqué l'oxydation et la quantité d'acide nitrique anhydre qui lui a fourni l'azote ne varient pas beaucoup quand la richesse en acide de la dissolution varie. La quantité d'azote décroît et la quantité de protoxyde d'azote croît lorsque la concentration de la liqueur augmente.

Dans une prochaine communication, je ferai connaître les résultats d'un très-grand nombre d'expériences et de déterminations numériques relatives à l'action du zinc et des métaux sur les mélanges de l'acide sulfurique et les acides hydrogénés.

Synthèse de l'acide sulfhydrique;

Par M. A. Boillot.

J'ai déjà eu occasion de signaler la combinaison directe de la vapeur de soufre avec l'hydrogène, à la température rouge.

Aujourd'hui, je viens communiquer à l'Académie le résultat que j'ai obtenu, en cherchant à effectuer la combinaison du soufre avec le gaz hydrogène, au moyen de l'électricité. Dans un dé à coudre rempli de fleur de soufre, j'ai fait arriver deux fils de platine, dont les extrémités étaient distantes de 3 ou 4 millimètres. Les fils métalliques étaient isolés en passant chacun dans un tube de verre recourbé et fermé à ses deux extrémités avec de la cire à cacheter. Les deux tubes étaient fixés verticalement l'un contre l'autre et s'élevaient de 1 1/2 décimètre environ, sur un vase d'eau dans lequel ils plongeaient de quelques centimètres. Les autres extrémités de ces

tubes, recourbés en dehors, permettaient de mettre les fils de platine en communication directe avec les électrodes d'une bobine de Ruhmkorff, produisant l'étincelle d'induction au moyen de 4 éléments ordinaires de la pile de Bunsen.

Avant de produire l'étincelle, j'ai rempli avec de l'hydrogène, recueilli sur l'eau, une éprouvette d'un peu plus d'un demi-litre de capacité. J'ai ensuite recouvert l'ensemble des tubes verticaux portant le dé à leur sommet, avec cette éprouvette, ayant eu soin pendant cette opération, de laisser dégager de l'hydrogène dans l'éprouvette (renversée bien entendu), jusqu'à ce que les tubes fussent plongés dans son atmosphère.

L'éprouvette reposait ainsi sur l'eau, et j'eus la précaution pendant quelque temps encore, de laisser dégager le gaz hydrogène dans son intérieur, afin de me mettre aussi complétement que possible à l'abri de l'action de l'air.

Les choses ainsi disposées, je fis jaillir l'étincelle pendant plus d'une demi-heure. Le soufre, en se volatilisant, communiquait à la lumière électrique une belle teinte bleue. L'eau monta de quelques centimètres dans l'éprouvette, et je pus constater la formation d'une très-notable quantité d'hydrogène sulfuré.

Sur la transformation du soufre octaédrique en soufre insoluble sous l'influence de la lumière ;

Par M. Lallemand.

Depuis les recherches de M. Schrœtter sur les états allotropiques du phosphore, on sait que la lumière agit sur ce corps pour le transformer en phosphore rouge. Cet agent se comporte de la même manière à l'égard du soufre, et voici dans quelles circonstances j'ai observé cette modification moléculaire du soufre soluble. Si l'on enferme dans un matras de verre, scellé à la lampe, une solution concentrée de soufre dans le sulfure de carbone et qu'on la soumette à l'action des rayons solaires concentrés par une lentille de quartz ou de verre, on voit se former en quelques secondes, au point où le faisceau

lumineux pénètre dans la solution, une tache jaunâtre de soufre insoluble, dont l'épaisseur s'accroît rapidement; en même temps, l'intensité de la lumière émergente s'affaiblit de plus en plus. Sur le trajet du faisceau et surtout dans le voisinage du point d'incidence, la solution se trouble, en se chargeant de particules extrêmement ténues de soufre insoluble. L'analyse prismatique de la lumière émergente montre que le spectre lumineux manque de tous les rayons compris entre les raies G et H et que le spectre ultra-violet a disparu en entier; depuis la raie A jusqu'à la raie G, au contraire, le spectre lumineux est resté intact, et ne renferme pas d'autres raies que le spectre solaire. C'est donc la force vive correspondante aux rayons chimiques qui a été absorbée par la solution, et employée au travail moléculaire qu'exige la transformation du soufre soluble en soufre amorphe.

Le phosphore en dissolution dans le sulfure de carbone donne lieu au même phénomène. On voit aussi se former, au point où pénètre le filet lumineux, une tache jaune de phosphore amorphe, qui devient ensuite d'un rouge brun; mais l'action est moins vive qu'avec le soufre, et exige plus de temps. On reconnaît en effet que la lumière émergente renferme encore tous les rayons lumineux. Il n'y a d'affaiblissement sensible que dans le voisinage de la raie H; au delà de cette raie, les substances phosphorescentes révèlent encore la présence des rayons chimiques les moins réfrangibles; mais, après la raie N du spectre chimique, tous les rayons ont disparu.

Sur l'origine du gaz azote dans l'oxygène supposé pur;

Par M. Auguste Houzeau.

Quelques-uns des faits intéressants qui ont été signalés dernièrement à l'Académie, par M. Dubrunfaut, sur la difficulté d'obtenir des gaz simples (oxygène, azote, hydrogène) dans un état de pureté absolue, concordent entièrement avec les observations que j'ai eu l'occasion de faire, il y a une douzaine d'années, à propos de mes recherches sur l'ozone. Je prends

donc la liberté de signaler au savant chimiste l'origine, ou tout au moins l'une des origines, du gaz azote dans l'oxygène.

L'azote provient de l'air atmosphérique, dont l'adhérence aux parois des tubes et des appareils en verre est très-forte, à tel point qu'un balayage préalable de ces tubes et de ces appareils par de grandes quantités d'oxygène est insuffisant pour chasser les dernières traces de l'air, qui semble retenu énergiquement par les parois.

C'est pour avoir ignoré ces faits que plusieurs chimistes, et particulièrement M. Williamson, ont nié autrefois l'existence de l'ozone, confondant ce corps avec les composés nitreux qui, dans leurs expériences, prenaient toujours naissance à la suite de l'électrisation de l'oxygène impur.

C'est un des mérites de MM. Fremy et Edm. Becquerel, que d'avoir su éviter cette cause d'erreur dans leur beau trava sur l'oxygène électrisé.

Dans mes études sur la production de l'ozone par l'oxygène soumis à l'étincelle d'induction, il me fallait toujours, pour empêcher la formation des composés nitreux, avoir recours à une forte calcination des tubes étroits dans lesquels j'opérais, pour *décoller* l'air adhérent aux parois ; en même temps, je faisais passer au travers de ces tubes un rapide courant d'oxygène, produit par le chlorate de potasse fondu ; les cornues étaient chauffées elles-mêmes sur toute leur surface, et leur col était entièrement rempli de morceaux d'amiante calcinée, pour diminuer la quantité d'air à expulser.

Il est probable que c'est encore la présence du gaz azote, dans l'oxygène réputé pur, qui est la cause de la divergence d'opinion actuellement existante entre M. Morren et M. Sarrasin sur la phosphorescence de l'oxygène. On sait que M. Morren nie cette phosphorescence quand l'oxygène est parfaitement pur, tandis que M. Sarrasin l'affirme, en même temps qu'il reconnaît cependant que cette propriété est partagée, au plus haut degré, par l'oxyde d'azote.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur un moyen de distinguer les alcoolatures des teintures;

Par M. Cotton.

M. Cotton, pharmacien à Lyon, croit avoir trouvé un moyen de distinguer les alcoolatures des teintures ordinaires, lequel consiste à exagérer la tendance à l'oxydation des matières tannantes et extractives tenues en dissolution dans l'alcool.

Le procédé qui a le mieux réussi à M. Cotton consiste à ajouter à 10 gouttes de teinture ou d'alcoolature 5 gouttes de sous-acétate de plomb liquide qui produit un précipité d'un jaune sale dans la teinture et beaucoup moins foncé, tirant sur le vert dans l'alcoolature. Mais ces caractères étant trop vagues pour conclure, il ajoute 15 à 20 gouttes d'ammoniaque au mélange, et alors la différence de teinte devient manifeste, le précipité formé dans la teinture a lieu sous l'influence de l'alcali, et en étendant d'eau on obtient par agitation une écume d'un jaune sale. Avec l'alcoolature, au contraire, le précipité devient plus blanc et l'écume formée par agitation n'est pas colorée. En agissant par comparaison sur les deux préparations on peut encore, pour plus de sensibilité, additionner le mélange ammoniacal de 5 gouttes d'une solution saturée du sulfate de cuivre, lequel, par le mélange du bleu et du jaune, produira un vert plus franc avec la teinture qu'avec l'alcoolature.

Il en est ainsi toutes les fois qu'on opère sur des teintures préparées avec des plantes séchées depuis un certain temps. Mais pour connaître le degré de sensibilité de ce mode d'essai, M. Cotton a pris plusieurs espèces de plantes fraîches dont il a fait deux lots; l'un a servi à préparer des alcoolatures et l'autre, ayant été soigneusement séché dans un lieu sombre afin d'éviter, autant que possible, toute espèce d'altération provoquée par les rayons lumineux, a servi à préparer des teintures qui, comparées aux alcoolatures de la manière indiquée, ont constamment donné une coloration plus jaune que ces dernières.

Cependant, dans ces conditions, la différence étant peu marquée, il devient nécessaire d'avoir un type certain de comparaison ; mais il est évident qu'alors les principes actifs n'ont subi aucune altération notable, et de telles teintures peuvent, d'après M. Cotton, remplacer complétement les alcoolatures correspondantes, pour l'usage médical.

Le chlorophylle paraît se conserver très-longtemps en présence de l'alcool ; c'est du moins ce que M. Cotton a constaté sur des alcoolatures préparées depuis deux ans, lesquelles ont donné la réaction des alcoolatures récentes. (*Union Pharm.*)

Sur les vésicatoires (1);

Par MM. Delpech et Guichard.

Les vésicatoires occupent, comme on le sait, une place importante dans la thérapeutique. MM. Delpech et Guichard, dans le travail qu'ils viennent de publier, ont d'abord porté leur examen sur l'emplâtre-vésicatoire du Codex, dont la masse se compose de cantharides, de corps gras et de résines. Le premier reproche qu'ils font à ce médicament est de contenir une proportion très-variable de cantharidine, à cause de l'état plus ou moins ancien des cantharides employées, ce qui ne permet pas d'obtenir une préparation d'une action toujours égale. Ils pensent en outre que les matières grasses et résineuses nuisent à ce médicament, les premières en facilitant l'absorption de la cantharidine, agent énergique qui, malgré l'intervention du camphre, détermine quelquefois une sorte de vésicatoire sur les muqueuses des reins, de la vessie et de l'urètre; les secondes, à cause de leur odeur et parce que, étant irritantes, elles sont souvent une cause d'accidents érisypélateux. MM. Delpech et Guichard concluent naturellement de ces observations que l'emplâtre-vésicatoire du Codex, sans matières grasses, sans résines et dosé exactement, quant à la cantharidine, serait parfait. Ils proposent en conséquence de le remplacer par le collodion cantharidal suivant.

(1) Ce travail a été présenté à la Société de pharmacie, le 2 mars dernier.

Collodion élastique.	20,00
Cantharidine.	00,05

Cette solution, étendue sur du sparadrap et employée comme vésicatoire, possède une action vésicante très-énergique.

MM. Delpech et Guichard font observer avec raison que la cantharidine est non-seulement complétement volatile à 120°, mais qu'elle se volatilise continuellement à la température ordinaire; aussi ont-ils constaté que les vésicatoires à base de cantharidine perdent, au bout de peu de temps, une grande partie de leur propriété vésicante. Pour remédier à la volatilisation de la cantharidine, ces messieurs ont eu l'idée de la fixer dans une combinaison.

Ils en étaient là de leurs recherches, lorsqu'ils ont trouvé dans un journal allemand de l'année 1867 un travail de MM. Massing et Draggendorff sur les combinaisons de la cantharidine. Dans leur mémoire, ces savants considèrent la cantharine ($C^{10}H^6O^4$), comme une anhydride qui, en se combinant avec les bases, fixe deux équivalents d'eau et donne les sels de l'acide cantharidique ($C^{10}H^6O^4,2HO$). Cet acide n'existe pas à l'état de liberté, mais il peut se combiner avec tous les oxydes métalliques.

Les cantharidates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont solubles dans l'eau, et les cantharidates des autres métaux sont insolubles; ces derniers s'obtiennent par double décomposition. Les solutions de cantharidates alcalins, traitées par l'acide acétique, précipitent, non pas l'acide cantharidique, mais la cantharidine qui est son anhydride. Cette cantharidine est plus volatile et plus soluble que la cantharidine ordinaire, sans doute à cause de sa plus faible cohésion. Les cantharidates alcalins ont une action vésicante très-énergique; quelques parcelles de cantharidates de potasse déposées sur le bras déterminent la vésication d'une manière rapide sans l'intervention d'un dissolvant. Un morceau de papier à filtrer, plongé dans la solution aqueuse froide de cantharidate de potasse, a déterminé, après dessiccation à l'air, une vésication parfaitement nette. Au bout de quinze jours, ce papier avait conservé toute son efficacité. Ce résultat était facile à prévoir, car le cantha-

ridate de potasse est parfaitement fixe et stable. Il est aussi vésicant que la cantharidine. Trois vésicatoires ont été appliqués simultanément, l'un sec, l'autre humecté avec l'acide acétique faible ou vinaigre, le troisième avec de l'eau. Le premier a pris en sept heures; le second, qui était de la cantharidine, et le troisième, qui était du cantharidate de potasse, ont pris tous deux en cinq heures. On prépare les cantharidates par l'action directe de l'alcali sur la cantharidine en présence de l'eau. La combinaison se fait sous l'influence de la chaleur. On évapore la solution et le cantharidate cristallise. Les cantharidates alcalins se présentent sous forme d'écailles très-petites ou de croûtes cristallines. Le cantharidate d'ammoniaque n'est pas stable; il perd son ammoniaque à 100 degrés; il est acide au papier de tournesol. Le cantharidate de potasse, au contraire, est très-stable; il a une réaction alcaline au tournesol. Il en est de même du cantharidate de soude.

MM. Delpech et Guichard préparent le cantharidate de potasse par un autre procédé. Ils dissolvent à une douce chaleur 2 grammes de cantharidine dans 150 grammes d'alcool; ils ajoutent 1 gr., 60 de potasse caustique dissoute dans très-peu d'eau distillée; immédiatement la liqueur se prend en masse; on sépare l'alcool par pression et filtration. 98 parties de cantharidine donnent 163 parties de cantharidate de potasse. L'eau bouillante en dissout 8,87 pour cent; l'eau froide 4,13 pour cent; l'alcool bouillant 0,92 pour cent, et l'alcool à froid 0,03 seulement.

C'est sur cette insolubilité indiquée par les auteurs allemands que le procédé de préparation du cantharidate de potasse est fondé. Le cantharidate de potasse est également insoluble dans l'éther et le chloroforme; il constitue donc un agent vésicant actif et stable, qu'il suffit de dissoudre dans un liquide convenable et de déposer dans un tissu approprié.

Après de nombreux essais, les auteurs se sont arrêtés à la formule notablement modifiée qui sert à la préparation du taffetas d'Angleterre :

Gélatine.	2,00
Eau.	10,00
Alcool.	10,00

Cantharidate de potasse. . . .	0,20
Glycérine.	Q. S.

On étend ce liquide d'une manière uniforme avec un pinceau sur de la gutta percha en feuilles minces, de façon que chaque décimètre carré contienne 1 centigramme de cantharidate de potasse. La gutta-percha a été adoptée d'abord à cause de sa souplesse et de son élasticité, ensuite à cause de son imperméabilité, qui maintient à sa surface tout le principe actif, ce qui augmente la rapidité de l'action thérapeutique, enfin à cause de la propreté et même de l'élégance qu'elle donne au médicament. De nombreuses expériences faites avec le concours de plusieurs médecins et sur un certain nombre de malades, ne laissent aucun doute sur l'efficacité de ces vésicatoires. On peut, du reste, modifier à volonté et d'une façon mathématique la rapidité de leur action en diminuant ou en augmentant les doses de cantharidate.

Ces vésicatoires doivent être légèrement humectés avec de l'eau avant leur application; de cette façon, la vésication est produite en six heures environ. Avec le double de cantharidate de potasse, ils ont pris en quatre heures.

Le cantharidate de potasse étant insoluble dans les corps gras, MM. Delpech et Guichard pensent qu'il ne doit pas pénétrer dans l'économie, la matière grasse qui recouvre la peau ne pouvant, en le dissolvant, faciliter son absorption.

Poudre amygdaline pour préparer le looch blanc du Codex ;

Par M. Ch. Ménière (d'Angers).

Amandes douces et amandes amères, les quantités indiquées par le Codex.

On fait une émulsion à laquelle on ajoute 300 grammes de sucre en poudre et l'on concentre à une douce chaleur ; on coule la pâte en plaques minces que l'on fait sécher à l'étuve, puis on réduit en poudre ; enfin on ajoute 5 grammes de gomme adragante, et on conserve.

Pour préparer un looch, l'on prend :

Sucre amandé.	32,50

On triture et on ajoute :

Eau de fleurs d'oranger.	10,00
Eau commune.	120,00

Au bout de quelques minutes, on obtient un looch qui, au dire de M. Ch. Ménière, ne laisse rien à désirer.

Injection antiblennorrhagique.

Par M. le Dr ROLLET.

Extrait de ratanhia.	2 grammes.
Sulfate de zinc.	20 centigrammes.
Eau distillée.	200 grammes.

On fait une solution pour injection, trois à cinq par jour. On donne en même temps l'opiat de baume de copahu et cubèbe.

Pilules de baume du Canada.

Baume du Canada.	20 grammes.
Magnésie calcinée.	Q. S.

Mêlez et divisez en 100 pilules. Dose : 10 à 20 par jour dans l'uréthrite chronique et la cystite du col de la vessie.

Lotion contre les démangeaisons ;

Par M. le Dr HARDY.

Bichlorure de mercure.	1 gramme.
Eau distillée.	125 grammes.
Alcool.	Q. S.

Faites dissoudre.

Une cuillerée à café dans un verre d'eau chaude, pour calmer les démangeaisons du prurigo. Conseillez, en outre, des bains additionnés d'alun ou de carbonate de soude.

(*Union médicale.*)

T. G.

Note sur un nouveau mode d'administration du chloral. — Chloral perlé ou chloral en capsules et dragées,

Par S. Limousin, pharmacien.

Chaque jour la thérapeutique moderne va chercher dans les découvertes de la chimie de nouveaux agents pour combattre la maladie. Elle expérimente, elle étudie à chaque instant l'action des composés organiques ou inorganiques qui sortent du laboratoire du chimiste, mais rarement elle a eu la bonne fortune de mettre la main sur un médicament aussi constant dans ses effets que celui qui fait l'objet de cette communication.

Ce corps, découvert par M. Liébig et étudié par M. Dumas, resta pendant longtemps sans recevoir d'application. C'est à Liebreich de Berlin que revient l'honneur d'avoir récemment appelé l'attention des savants sur ses curieuses propriétés et sur son action remarquable sur l'économie.

MM. Demarquay, Bouchut et Personne sont les premiers qui aient répété en France les expériences de Liebreich. Si, comme leurs travaux l'ont démontré, le chloral ne possède pas les propriétés anesthésiques que les assertions du physiologiste allemand lui avaient attribuées à l'origine, au moins paraît-il certain qu'on peut attendre beaucoup de cet agent comme soporifique et comme calmant. L'opium trouvera vraisemblablement dans le chloral un concurrent redoutable.

Mais, sans vouloir autrement me prononcer sur une question encore à l'étude, j'ai pensé qu'il y avait opportunité à rechercher si le mode d'administration du chloral qui paraît, jusqu'à ce jour, avoir prévalu dans la pratique médicale était bien le plus convenable, pour rendre facile au malade l'ingestion de ce médicament, pour le doser rigoureusement et pour en étudier sérieusement les effets sur l'économie.

On a dû promptement renoncer à l'administration du chloral anhydre liquide ($C^4HCl^3O^2$). Sous cette forme, en effet, il est d'une conservation et d'un maniement difficiles, et en outre il

n'est pas commode de contrôler rapidement la pureté du produit. On a donc eu recours à l'hydrate de chloral ($C^4HCl^3O^2,2HO$), qui, grâce à sa forme solide et cristallisée, se prête plus facilement au dosage et aux manipulations pharmaceutiques. — C'est avec l'hydrate de chloral administré sous forme de solution, de potion ou de sirop qu'ont été entreprises toutes les expériences faites jusqu'à ce jour.

Il est peu de praticiens qui n'aient été frappés des inconvénients que présente ce mode d'administration, au double point de vue du dosage rigoureux du médicament et de la difficulté de le faire supporter au malade.

En effet, l'hydrate de chloral, même chimiquement pur, a une réaction acide très-manifeste, il est très-volatil, il émet des vapeurs âcres et piquantes, et il communique son acidité et son âcreté à sa solution, soit aqueuse, soit alcoolique. La muqueuse buccale est très-désagréablement impressionnée par le contact de l'hydrate en solution aqueuse ou en sirop, et tous les malades auxquels on l'administre sont unanimes à déclarer qu'il produit une sensation de constriction du gosier très-prononcée et même insupportable chez quelques-uns. Le médecin est donc contraint de le donner noyé dans une masse considérable de véhicule pour en rendre l'ingestion possible.

Ces considérations m'ont suggéré l'idée de chercher un mode d'administration de ce médicament exempt de ces inconvénients.

L'hydrate de chloral, quoique solide et cristallisé, est volatil et très-hygrométrique ; on ne pouvait donc, pour ces deux raisons, songer à lui donner la forme pilulaire.

C'est alors que j'ai pensé à utiliser la propriété qu'il possède de devenir liquide vers 46° pour l'introduire sous cette forme dans des capsules ou des dragées qu'on en remplit exactement et dans lesquelles il ne tarde pas à se solidifier. La capsule étant fermée par le procédé ordinaire, on obtient ainsi le chloral à l'état de pureté, divisé en petites doses de 0,20^c, 0,25^c, 0,30^c, suivant la contenance de l'enveloppe gélatineuse. Ainsi préservé de l'influence atmosphérique, l'hydrate de chloral, quand il est bien pur et bien cristallisé, se conserve indé-

finiment sans altération. Il peut être ingéré sans produire les inconvénients de la solution et dosé d'une façon tout à fait rigoureuse.

J'ai mis également l'hydrate de chloral en capsules d'après le procédé que le docteur Clertan a emprunté à l'ingénieux pharmacien de Tours, M. Viel, qui, le premier, a eu l'idée de construire un appareil pour enfermer les médicaments liquides et volatils dans des enveloppes gélatineuses. Grâce au concours obligeant de mon ami et confrère M. Vial, pharmacien à Paris, qui possède un de ces appareils, et qui a bien voulu le mettre à ma disposition, j'ai pu m'assurer que ce procédé de capsulation était difficilement applicable à ce produit.

En raison de l'état hygrométrique du chloral et de l'élévation de température nécessaire pour souder la gélatine, le produit obtenu laisse beaucoup à désirer.

Notre confrère de Dijon, M. Thévenot, a eu également l'obligeance de faire, sur ma demande, quelques essais de capsulation avec son procédé, en introduisant l'hydrate pulvérisé dans la gélatine, mais ce moyen n'a encore donné qu'un résultat imparfait.

Pensant que la dureté de l'enveloppe gélatineuse pourrait apporter un obstacle à la prompte dissolution du chloral dans le tube digestif et retarder l'action du médicament, j'ai fait des essais de capsulation avec la gélatine molle. M. Bourgeaud a complaisamment mis son matériel à ma disposition, et j'ai pu ainsi me convaincre que l'hydrate de chloral pouvait être facilement introduit dans des capsules molles; mais malheureusement il s'y conserve moins bien que dans la gélatine dure.

Les expériences comparatives faites à l'hôpital du Midi par MM. Liégeois et Mauriac prouvent, du reste, qu'il n'y a pas de différence sensible entre l'action des capsules dures et des capsules molles.

Je pense donc que le moyen le plus rationnel et le plus pratique est d'administrer l'hydrate de chloral en capsules gélatineuses dures ou en dragées(1), car sous cette forme il se conserve

(1) Je remercie MM. Dorvault et ses deux chefs de laboratoire, MM. Hardy et Lébaigue, de leur concours obligeant, qui m'a permis de faire mes pre-

sans altération. C'est un moyen qui permet en outre de contrôler rapidement et facilement la pureté du produit; il suffit, en effet, de briser l'enveloppe gélatineuse ou sucrée pour en retirer le médicament à l'état solide et cristallisé.

J'ajouterai à ces considérations que ce mode d'administration offre une garantie réelle de la pureté du produit et constitue une véritable pierre de touche qui peut fixer sur la valeur du chloral employé. En effet, si ce dernier n'est pas bien pur, s'il n'a pas été redistillé, s'il contient de l'acide chlorhydrique libre ou s'il est trop humide, l'enveloppe gélatineuse est rapidement attaquée, elle se ramollit et toutes les perles-capsules ou dragées se soudent les unes aux autres, formant un véritable magma, indice certain de l'impureté du produit.

Il restait à démontrer par des essais thérapeutiques la valeur de ce mode d'administration. Le docteur Dubouëme, le premier, a administré le chloral sous cette forme à une malade qui ne pouvait plus supporter le sirop à cause de la sensation désagréable produite à la gorge par cette préparation. Le résultat a été net : six capsules de 0^{gr},25, soit 1^{gr},50 ont amené le sommeil et le calme sans constriction à la gorge.

Les docteurs Liégeois et Mauriac m'ont obligeamment offert leur concours, et le chloral perlé a été administré dans leur service à l'hôpital du Midi. Les résultats ont été très-concluants; dans tous les cas on a pu constater qu'à dose égale le chloral solide agissait aussi promptement et aussi sûrement qu'en solution, et que jamais il ne produisait chez les malades ce dégoût et cette sensation désagréable qui forcent à renoncer à son emploi. MM. Liégeois et Mauriac se proposent, du reste, de continuer leurs études sur ce sujet et de soumettre à la Société de Thérapeutique le résultat de leurs recherches.

En terminant cette communication, je dois dire quelques mots de l'alcoolate de chloral ($C^4HCl^3O^2$, $C^4H^6O^2$), obtenu par M. Roussin, et sur la composition duquel nous sommes maintenant fixés, grâce aux savantes recherches de M. Personne et

---

miers essais de fabrication à la Pharmacie centrale de France, qui possède un atelier de capsulation avec un outillage très-bien organisé.

de la commission nommée par la Société de Pharmacie pour éclaircir cette question (1).

M. Roussin, auquel j'adresse ici mes remerciements, a obligeamment mis à ma disposition une certaine quantité de son produit. Je l'ai mis en perles et en capsules, et je dois reconnaître qu'il se prête beaucoup mieux que l'hydrate aux manipulations pharmaceutiques, grâce à sa moins grande tendance à absorber l'humidité de l'air.

Les expériences du docteur Duhomme ont été faites avec l'alcoolate de M. Roussin, et, au point de vue physiologique, il a produit les mêmes résultats que ceux qu'on obtient avec l'hydrate ordinaire.

Je prépare synthétiquement, avec le chloral liquide chimiquement pur de la maison Merck de Darmstadt, l'hydrate et l'alcoolate, et c'est avec ces composés ainsi obtenus que j'ai fabriqué les produits que j'ai l'honneur de soumettre à l'appréciation de la Société.

TOXICOLOGIE.

Note sur les dangers de l'administration du chloral;

Par M. J.-V. Laborde.

(Extrait.)

... Personne, que je sache, n'a encore fait connaître les inconvénients et même le danger que peut présenter l'administration du chloral, dans ses divers modes. C'est le but que je me propose dans cette courte Note:

1° Injecté, même à une dose faible (de 0gr,75 à 1gr,50), sous la peau d'un animal (un cochon d'Inde, par exemple), le chloral y détermine une vive irritation d'abord, puis une in-

(1) Cette commission se composait de MM. Jungfleisch, professeur agrégé à l'École de Pharmacie; Roucher, pharmacien principal à l'hôpital militaire du Gros-Caillou; Lebaigue, chef du laboratoire d'analyses et de recherches à la Pharmacie centrale de France.

flammation assez rapide, une infiltration purulente plus ou moins étendue, finalement des escharres gangréneuses.

2° Introduit aux mêmes doses dans l'estomac d'un animal (chien, lapin, cochon d'Inde), le chloral donne lieu à des manifestations qui témoignent de phénomènes très-douloureux, paraissant avoir pour siége le tube digestif : l'examen nécropsique montre, en effet, l'existence d'une injection et d'une phlogose très-vives dans la muqueuse de l'estomac et des intestins.

Ces accidents prennent un caractère d'intensité proportionnel aux doses employées.

3° Administré à l'homme, dans l'état physiologique, aux doses progressives de 1 gramme, 1^gr^,50 et 2 grammes par jour, le chloral détermine, surtout le second et le troisième jour, une sensation excessivement douloureuse au creux épigastrique, de très-vives coliques, un état nauséeux et lipothymique, avec sueurs profuses. C'est sur moi-même que cet essai a été fait, et je n'ai pas cru devoir pousser plus loin l'expérience.

Empoisonnement par la tanaisie. — Une jeune fille, dans le but de se faire avorter, prit, en août 1869, environ une demi-cuillerée à thé d'huile de tanaisie, que lui avait vendue un droguiste : elle fut prise aussitôt de convulsions, et eut l'écume à la bouche. Le Dr Aldright, qui fut immédiatement appelé, la trouva sans connaissance, et dans un coma profond : le pouls était faible et fréquent, les pupilles largement dilatées. Ayant cru reconnaître l'odeur de la tanaisie, on lui fit observer que la malade avait bu une infusion de camomille, mais, après qu'elle eut pris une potion de teinture ammoniacale de valériane, elle eut quelques vomissements qui exhalaient une forte odeur de tanaisie (la jeune fille, du reste, avoua plus tard la substance qu'elle avait ingérée); pour faciliter les vomissements, on ordonna des boissons chaudes; puis on appliqua des sinapismes et on fit boire une dose d'huile de ricin dans du lait. Deux heures après, la malade était assez bien pour pouvoir causer, et le lendemain matin, tous symptômes avaient disparu, excepté un peu de délire et de céphalalgie. L'ingestion

de l'huile de tanaisie n'eut aucun effet sur l'utérus et la grossesse suivit son cours régulier (*Canada medical Journal*, *Medical press and circular*, 29 déc. 1869). J. L. S.

— M. Théobald Ringer, chirurgien du 7e régiment de cavalerie à Nowgong (Inde), ayant voulu empoisonner un singe (*presbytes entellus*), lui donna un grain de strychnine dans un morceau de concombre, que l'animal mangea sans en éprouver aucun effet; après avoir attendu quelque temps, on lui donna ensuite trois grains de strychnine dans un autre morceau de fruit, qui fut dévoré avec avidité, mais sans effet encore. Trois grains du même poison donnés à un chien le tuèrent en quarante minutes. Est-ce là un de ces faits d'immunité pour certains poisons, si énergiques pour d'autres espèces? On serait disposé à le croire quand on lit le fait annoncé dans un autre journal indien qu'un droguiste a tenté, mais sans succès, de se débarrasser d'un singe, qui le gênait, avec plusieurs poisons différents. Il y aurait tout au moins ici un sujet d'expériences intéressantes (*Indian medical gazette*; *Medical press and circular*, 26 janvier 1870). J. L. S.

Action toxique de l'éther phosphoré. — M. Marotte a communiqué à l'Académie de médecine une observation d'accidents toxiques produits par l'éther phosphoré. Il s'agit d'un malade atteint d'ataxie locomotrice, et qui, étant en proie à un accès de douleurs fulgurantes, avait pris, sur le conseil de son médecin, par cuillerée à soupe, d'heure en heure, une potion ainsi composée : éther phosphoré, 4 grammes; eau de menthe et sirop de gomme, 64 grammes. Les douleurs fulgurantes avaient disparu; mais la dernière cuillerée de la potion avait été suivie de vomissements répétés et opiniâtres, d'angoisses énormes, d'une soif ardente. Les premières matières vomies avaient une odeur franchement alliacée. Le surlendemain le malade avait la peau froide; le pouls petit, inégal, concentré; la figure anxieuse; la langue rouge, humide, muqueuse; nulle douleur à la pression, ni à l'épigastre, ni dans la région hépatique. Pas de garde-robe.

Légère teinte ictérique de la peau et des conjonctives. Peu d'urine. Sous l'influence du chlorhydrate de morphine (10 centigrammes à doses fractionnées), de la crème de bismuth et de la glace, les vomissements s'arrêtèrent ; le malade put supporter de l'eau de Vichy, puis du bouillon froid, de légers potages et enfin des aliments solides ; néanmoins l'ictère augmenta notablement encore pendant quelques jours, et ne diminue enfin que depuis hier.

Lorsque je demandai à notre jeune confrère, ajoute M. Marotte, ce qui l'avait induit à donner une dose aussi élevée de phosphore, il me montra le *Formulaire* de M. Bouchardat, contenant la formule ci-dessus indiquée, que celui-ci avait empruntée à Soubeiran. Or, en admettant comme exacte la proportion du phosphore donnée par ce consciencieux savant, savoir : 70 centigrammes pour 100 grammes d'éther, la potion contenait 28 milligrammes de phosphore, lorsque la dose de 5 à 10 gouttes, indiquée par M. Gubler, aurait été suffisante. Le nouveau *Codex* proscrit l'éther phosphoré par son silence.

Les mêmes réflexions s'appliquent à l'huile phosphorée.

MATIÈRE MÉDICALE.

Culture des Cinchona à la Jamaïque, au Mexique et à la Réunion;

Par M. J. Léon Soubeiran.

Ayant reçu récemment de M. le gouverneur de la Jamaïque, les rapports officiels de M. Robert Thompson sur la culture des *Cinchona* dans cette île, j'ai pensé devoir en communiquer le résumé à la Société de Pharmacie.

Dès 1860, la Jamaïque fut reconnue être la colonie anglaise, où la culture de ces plantes pourrait être tentée avec les plus grandes chances de succès. Faits d'abord sur une petite échelle avec quelques pieds de *Cinchona succirubra*, *nitida* et *micrantha*, les essais furent continués, avec une plus grande expansion, en 1866, à Cold-Spring. Depuis on a choisi dans les Blue-Mountains, à proximité de Kingstown, une localité, située sur le

versant méridional à une altitude de 4,000 pieds environ. Sur les 600 acres (250 hect.) qui forment le terrain destiné à ces expériences, on a commencé à défricher environ 40 acres de la forêt vierge, à l'exposition ouest et merveilleusement adaptée à sa destination, par suite de la disposition variée de ses diverses parties, de la nature du sol et de la présence de plusieurs cours d'eau.

Largement approvisionné de graines des meilleures espèces par M. le Dr Hooker, de Kew, M. R. Thompson obtint d'abord environ 25,000 pieds, dont une partie fut réservée pour les cultures des gouvernements et dont le reste (de 5,000 à 10,000 pieds) fut mis à la disposition des planteurs pour essayer la culture de ces plantes, dans les régions supérieures aux caféïères : mais jusqu'ici l'appel du gouvernement colonial n'a pas encore été entendu, les particuliers désirant sans doute être fixés sur les résultats des expériences de M. Thompson.

En octobre 1868, on planta 3 acres en *Cinchona calisaya*, 7 en *C. officinalis*, 26 en *C. Succirubra*, 4 en *C. Paludiana* et 3 en *C. micrantha*. Presque toutes ces plantes, bien qu'ayant été mises en place, n'étant longues que de 3 à 4 pouces (il est préférable d'attendre qu'elles aient 6 à 8 pouces), ont parfaitement repris, et ont grandi rapidement de 5 à 6 pouces. On planta d'abord 20,000 pieds et on a continué à étendre les plantations par des défrichements successifs, avec le dessein de consacrer de 25 à 30 acres à la culture des espèces réputées les meilleures, telles que les *C. Succirubra*, *calisaya* et *officinalis*, et 10 à 20 acres seulement pour les espèces les moins riches.

Malgré une sécheresse extrême et inusitée, qui sévit en 1868 et 1869, d'avril à août, les *Cinchona* n'ont pas trop souffert, grâce aux averses de mai, qui ont mouillé seulement la surface du sol, sans le pénétrer, mais qui ont suffi pour les préserver d'une destruction imminente. Les plus petits arbres ont été gênés dans leur développement, mais, d'une manière générale, la végétation des *Cinchona* a été très-belle, plus belle et plus luxuriante que celle d'aucun autre végétal importé : leur hauteur moyenne est de 4, 5 et 6 pieds, la circonférence de leurs tiges de 4 à 5 pouces; tous les arbres sont munis de branches

superbes ; un d'entre eux a même déjà fleuri. On compte mettre en plantation, en 1870, 80 acres nouveaux.

Presque à la même époque, où j'avais connaissance des faits que je viens de relater, je reçus de M. Nieto, de Cordoba (Mexique), une note sur les essais de culture de *Cinchona* dans ce pays. Sur le conseil de M. le commandant Maury, la Société de géographie et de statistique du Mexique se procura, en 1866, des graines de *Cinchona succirubra*, *officinalis*, *Calisaya* et *Condaminea*, provenant des cultures d'Ootocamund. Malheureusement une partie de ces graines fut perdue et seul, des personnes auxquelles elles furent confiées, M. Nieto parvint à sauver quelques pieds de *Cinchona calisaya* et *succirubra*, qui, après une année de culture, avaient acquis une hauteur de 35 à 60 centimètres, sous l'ombre protectrice de platanes, disposés à cet effet. Depuis, ces plantes ont été disposées dans les terrains définitivement destinés à leur culture, à une altitude de 853 mètres et à une température moyenne de +21° à +22° centigrades.

A la fin de 1869, la hauteur des *Cinchona* était d'environ 2 mètres, et leur circonférence de 0m,11 (les plants les plus avancés sont ceux, qui vivent dans un terrain de détritus végétaux et reçoivent l'ombre protectrice de grands arbres contre les ardeurs du soleil, pendant le milieu de la journée.) Tout récemment un pied de *Cinchona* a fleuri chez M. Nieto, fait de hativité qu'on doit rapprocher de ceux déjà signalés par MM. Van Gorkom et Thompson.

Les succès, obtenus sur divers points du globe, à Sainte-Hélène, aux Açores (1), au Brésil, etc., doivent nous donner l'espérance que le moment est proche, où nous en enregistrerons de semblables dans quelques-unes de nos colonies. Déjà des essais sérieux ont été faits en ce sens, à l'île de la Réunion,

(1) Une lettre de M. Josè de Canto, adressée à M. A. Delondre, nous fait connaitre que, malgré les difficultés qui accompagnent toujours les essais de culture, le *Cinchona* végète bien, une fois bien établi dans des situations convenables. M. de Canto, qui a planté des *Cinchona officinalis* et *Succirubra*, dans diverses localités des Açores possède aujourd'hui 250 pieds, dont la végétation marche très bien.

et, à une des dernières séances de l'Académie des sciences, M. le général Morin communiquait à cette savante assemblée, le résultat des tentatives faites à la Réunion, par son fils et par M. Vinson : le semis fait en mai avait donné une série de plants nombreux; mais, ayant été surpris par les premières chaleurs, beaucoup ont péri du jour au lendemain; ces plants avaient déjà 12 à 20 centimètres de hauteur et de larges feuilles bien-venues. Le restant, transporté à une altitude de 1,200 m., à Salazie et à l'île Saint-Guillaume, dans l'intérieur des forêts, y a parfaitement végété, et déjà on y remarque des arbres de 4 à 5 mètres de hauteur, dont les taillis sont magnifiques. Tout fait donc espérer que, dans un avenir prochain, la Réunion sera définitivement dotée de ce précieux végétal.

Ajoutons que d'une communication que nous devons à M. Bélanger, il résulte que la Martinique se dispose à faire, sur une échelle étendue, de la culture de *Cinchona*, les expériences préparatoires ayant été très-satisfaisantes.

Sur le laser et la résine de thapsia (1).

Laser.—Les Romains désignaient sous ce nom une gomme-résine, qu'ils tiraient de la Cyrénaïque. Cette gomme-résine était estimée à l'égal de l'or; son origine est encore douteuse. Elle était extraite, par incision, de la racine et de la tige d'une plante que les Grecs appelaient σιλφιον et les Latins *Laserpitium*. Le Laser était roux, transparent, odorant, de saveur chaude, âcre et piquante; on lui attribuait des propriétés merveilleuses. Pour des raisons difficiles à apprécier, le Silphion devint de plus en plus rare, et, depuis les premières années de notre ère, il paraît avoir disparu complétement. Néanmoins, les voyageurs qui ont parcouru la Cyrénaïque ont cru le reconnaître dans une plante, que les indigènes de ce pays appellent *Dérias*. M. Viviani (*Specimen floræ Libycæ*) décrivit le Derias sous le nom de *Thapsia Silphion*; M. Pacho le nomma *Laserpitium Derias*, et dit l'avoir trouvé dans la Cyrénaïque et dans la Marmarique. Cependant

(1) *Nouveaux éléments d'histoire naturelle médicale*, par M. Cauvet.

M. le docteur Laval, qui, pendant cinq années, habita la Cyrénaïque, nous a affirmé que le Dérias ne se trouve que sur le plateau de Cyrène, où il est semé à profusion et nuit aux rares cultures des nomades de ce pays.

M. Laval n'en a pas vu un seul pied dans la Marmarique, ni dans les plaines qui du cap Teukra s'étendent vers les Syrtes, ni enfin lorsqu'il s'est avancé jusqu'au voisinage des oasis de Syouah (*Ammon*).

Selon M. Laval, le Dérias est une plante vivace, dont la souche émet des racines divergentes, horizontales, rameuses, longues d'environ 1 mètre, et qui atteignent 3-4 centimètres de diamètre. Du collet naissent, vers le mois de décembre, des feuilles très-divisées, un peu charnues, inodores, insipides, sans suc laiteux, longues de 2 à 3 décimètres, et presque aussi larges, qui forment une sorte de rosette. Du milieu de cette rosette s'élance, vers le mois de mai, une tige à nœuds complets, distants de 10 à 20 centimètres; deux ou trois de ces nœuds portent une feuille engaînante, semblable aux feuilles radicales, et un rameau florifère. La tige centrale se termine, en juin, par une ombelle chargée de fleurs jaunes, remplacées, en juillet, par des fruits nummulaires, largement ailés, à ailes membraneuses, distinctes, et dont les méricarpes (autant que nous pouvons en juger par le méricarpe unique qui nous a été donné par M. Laval) ne se touchent que par le milieu de leur face ventrale.

La racine du Dérias est formée d'un méditullium jaune clair et d'une écorce blanche, amère, d'où s'écoule un suc laiteux, qui se concrète en une résine molle, jaune citron. Aucune autre partie de la plante ne paraît douée de propriétés actives, et M. Laval rapporte avoir avalé deux *semences* sans en rien ressentir. Cependant les chameliers ont soin de museler les chameaux et les ânes, pendant le parcours (40 lieues de l'ouest à l'est) de la région où croît le Dérias; ils prétendent qu'une seule de ces semences suffit pour déterminer, chez ces animaux, une diarrhée très-intense pouvant amener la mort.

M. Laval a expérimenté, sur les lieux, la résine extraite par l'alcool de la racine du Dérias : cette résine est brune, molle, d'odeur propre.

Selon M. Laval, la résine de Silphion n'agit que sur les parties pourvues de follicules. Elle détermine une démangeaison très-vive, suivie de gonflement, de papules et de vésicules pleines de pus semi-concret, sans aréole inflammatoire. A l'intérieur, et à la dose de 1, 2, 3, 7 centigrammes, en vingt-quatre heures, elle agit comme un drastique incertain.

M. Laval admet que cette résine est un antiphlogistique direct ou un résolutif immédiat des inflammations externes. M. le médecin principal Thomas a conclu des observations qu'il a faites avec cette résine : 1° que ce principe est, au contraire, un irritant, agissant par substitution dans les inflammations externes qui n'exigent pas une modification profonde et rapide; 2° que son action est favorable dans le traitement des ulcères dont la guérison est entravée par l'affaiblissement ou l'aberration de la vitalité, et nuisible à ceux qui sont dans des conditions contraires; que la plante regardée par M. Laval comme le *Silphium* des anciens est le *Thapsia garganica* des botanistes est le *Bou Nâfâ* des *Arabes*.

M. Cosson, à qui nous avons communiqué la description du *Silphium*, faite par M. Laval, y a reconnu aussi le *Thapsia garganica*.

Comme d'ailleurs M. Laval assure qu'il n'a pas vu en Cyrénaïque d'autre plante pouvant être le *Silphion*, que, d'autre part, les Arabes de l'Algérie appellent aussi le *Bou Nâfâ*, *Dérias*, il semble, ou que les anciens avaient beaucoup exagéré les propriétés du *Laser*, ou que le Silphion a totalement disparu de la Cyrénaïque. Cette dernière opinion semble d'autant plus probable que le *Laser* exsudait à la fois de la *tige* et de la racine, tandis que, selon M. Laval, la tige du Dérias ne fournit absolument rien, soit par incision, soit par un traitement à l'alcool.

Résine de Thapsia. — MM. Reboulleau et Bertherand ont fait connaître, en 1857, une résine vésicante obtenue par l'action de la chaleur sur l'écorce de la racine du *Thapsia garganica;* M. Reboulleau a fait entrer cette résine dans la préparation d'un sparadrap vésicant, qui détermine sur la peau une forte rubéfaction, accompagnée d'une éruption miliaire très-intense, analogue à celle qui résulte de l'application de

l'huile de *Croton tiglium*. M. Leperdriel en a préparé un taffetas, qui ne détermine pas de vives douleurs, ni le prurit désagréable de l'huile de croton, et qui produit la vésication, lorsqu'on le laisse en contact prolongé avec la peau. De son côté, M. le pharmacien-major Lancelot a obtenu d'excellents effets d'un sparadrap épispastique à la résine de *Thapsia*. Comme énergie et sûreté d'action, M. Lancelot préfère ce sparadrap à celui que l'on prépare avec les cantharides.

En soumettant la racine de *Thapsia* à l'action successive de l'eau, de l'alcool et de l'éther, M. le pharmacien-major Pressoir en a obtenu deux résines : l'une soluble dans l'alcool, l'autre soluble dans l'éther. L'acide sulfurique colore la première en rouge écarlate, et la seconde en bleu.

Le *Thapsia garganica* croît abondamment dans tous les lieux incultes du littoral de l'Algérie, et surtout aux environs de Constantine. Les indigènes le connaissent sous le nom de *Bou Nâfâ* (*le père du bien*), et emploient sa racine, comme révulsif, dans toutes les affections chirurgicales, indistinctement. Comme les propriétés vésicantes de cette racine sont très-énergiques, ils dépassent souvent le but qu'ils se proposent et causent aux malades, ainsi traités, des accidents graves, surtout dans les ophthalmies.

M. le docteur Sériziat, qui a bien voulu nous donner les détails ci-dessus, nous a remis quelques fragments de l'écorce de cette racine, qu'il a achetés chez un marchand de drogues indigènes. En voici la description :

L'écorce de *Thapsia* est en fragments inégaux, friables, peu volumineux, épais de 4 à 10 millimètres, d'un jaune bleuâtre très-clair à leur face externe, qui est tantôt lisse, tantôt garnie de rides plus ou moins profondes, délimitant parfois de petits espaces saillants, bombés, irrégulièrement quadrilatères. La face interne est blanche, crayeuse, souvent tachée de rouge brunâtre, et finement striées en long. La surface primitive de section des fragments est souvent garnie d'une résine jaune doré très-clair, que l'on trouve aussi dans les anfractuosités intérieures de l'écorce. La cassure est grenue, crayeuse, compacte ; examinée à la loupe, elle se montre criblée de pores, à parois jaunâtres, très-rapprochées les unes des autres et dis-

posées en séries linéaires, concentriques, entre lesquelles s'interpose le tissu blanc crayeux qui constitue la plus grande partie de la masse. Ces pores sont formés par la section transversale des canaux résineux.

« Le *Laserpitium chironium* L., qui paraît être le même que le *Laserp. latifolium* L., a une racine échauffante, antihistérique, carminative, etc.; elle a une odeur d'encens : c'est le *Séséli d'Éthiopie*, la *Panacée d'Hercule* des anciens, d'après Paulet, et le *Gentiana alba* des anciens formulaires. » (Mérat et de Lens.)

Selon M. Kirschleger, la racine du *L. latifolium* L. est amère, âcre, aromatique, riche en gomme-résine, et elle est fort estimée des pâtres des Vosges, dans les maladies des bestiaux.

« Le *L. Siler* L., qui croît en France, a ses semences estimées des emménagogues, stomachiques, diurétiques, etc. Sa racine, qui est fort amère, a passé pour vulnéraire. Le *L. triquetrum* Vent., qui a été découvert aux environs de Constantinople par Bruguière et Ollivier, fournit, par l'incision de sa tige, un suc laiteux, visqueux, qui se coagule très-promptement, en une matière gommo-résineuse très-odorante. » (Mérat et de Lens.)

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 2 MARS 1870.

Présidence de M. Mialhe.

Les procès-verbaux des séances de janvier et février sont lus et adoptés. M. Stan. Martin fait observer que l'eau bleue opalescente qu'il a présentée à la Société dans la séance de janvier lui avait été remise par M. Collas, et que c'est au nom de ce pharmacien qu'il l'a présentée.

La correspondance écrite comprend :

1° Une lettre de M. Julien, pharmacien, docteur ès sciences, qui demande le titre de membre résidant. MM. Schauffelé et Jungfleisch appuient cette candidature; MM. Planchon,

L. Soubeiran et Baudrimont sont chargés de faire un rapport sur les titres du candidat.

La correspondance imprimée comprend :

1° Une lettre annonçant la mort de M. Thibierge, correspondant de la Société ; 2° Une circulaire adressée par MM. Heydenreich et Molk, annonçant qu'une liste de souscriptions est ouverte pour élever un monument à Kirschleger, professeur à l'École de pharmacie de Strasbourg, botaniste distingué ; 3° Le discours prononcé par M. F. Boudet à la Société protectrice de l'enfance, le 23 janvier 1870 ; 4° Le compte rendu de la séance de rentrée de l'École de médecine et de pharmacie de Tours ; 5° Le bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Bordeaux ; 6° Le bulletin de la Société de pharmacie de Bruxelles ; 7° Le *Journal de pharmacie d'Anvers ;* 8° Le *Journal de chimie médicale ;* 9° Le *Journal de pharmacie et de chimie ;* 10° *The Chemist and Druggist* ; 11° *El restaurador farmacéutico ;* 12° *American journal of pharmacy* ; 13° *Pharmaceutical journal and transactions* ; 14° *Annual report on the progress of pharmacy.*

M. Stan. Martin présente à la Société : 1° Deux graines anthelminthiques de *Butea frondosa* ; 2° Un magnifique bloc de cinabre du poids de 10 kilog. qui provient des mines d'Idria. En détachant un fragment de ce remarquable échantillon, M. Stan. Martin a vu des globules de mercure métallique ; 3° Une écorce aromatique, ayant l'odeur de fève Tonka très-prononcée, qui provient de l'*Alyxia aromatica* qui croît en Cochinchine.

M. Baudrimont présente au nom de M. Lebœuf, pharmacien à Bayonne, une note sur la préparation rapide de la pommade mercurielle au moyen d'un mélange de 30 gr. de benjoin, 60 gr. d'éther et 2 gr. d'axonge. MM. Baudrimont, Marais et Blondeau sont chargés d'examiner ce procédé.

M. Hoffmann dit qu'une très-petite quantité de baume de soufre facilite l'extinction du mercure, mais il se forme alors une quantité de sulfure de mercure correspondante à la quantité de soufre mise en présence du mercure.

M. J. Regnauld entretient la Société d'un accident déplorable auquel a donné lieu, dans la pharmacie de l'Hôtel-Dieu,

la préparation de l'oxygène par le moyen du chlorate de potasse et du bioxyde de manganèse. Un kilogramme environ de ce mélange avait été introduit dans une bouteille à mercure disposée en cornue et munie d'un tube abducteur. Le mélange était chauffé depuis un quart d'heure, lorsque, tout à coup, une formidable explosion se fit entendre, comparable, par la violence de ses effets, à celle d'une bombe chargée de fulminate. Les débris de l'appareil furent lancés de toutes parts : l'interne, chargé de la préparation, fut atteint par plusieurs d'entre eux; et les blessures qu'il en reçut présentent une gravité telle, qu'elles mettent aujourd'hui sa vie en danger.

A la suite de cette communication, une discussion s'établit sur les inconvénients que peut présenter en elle-même la préparation de l'oxygène par le chlorate de potasse mêlé au bioxyde de manganèse. Plusieurs membres prennent successivement la parole, parmi lesquels MM. Limousin, Baudrimont, Jungfleisch, Jeannel, Coulier, Vigier, Delpech. La Société décide que cette question doit être l'objet d'une étude scientifique approfondie, et elle en confie l'examen à une commission composée de MM. Jungfleisch, Coulier, Baudrimont, Limousin et Regnauld.

M. Peter Lund Simmonds est élu membre correspondant étranger à l'unanimité des suffrages.

M. Baudrimont appelle l'attention de la Société sur l'avantage que présente le papier d'étain dans une foule de circonstances, particulièrement dans la conservation de certains fruits (oranges, citrons). Il développe, séance tenante, plusieurs de ces fruits qui avaient été recouverts de papier d'étain six mois auparavant, et il montre que leur conservation est parfaite; tandis que d'autres fruits, remontant à la même époque, mais laissés à découvert, sont complétement moisis. Le collodion substitué au papier d'étain ne produit pas à beaucoup près le même effet : les citrons qui en sont recouverts ne se moisissent pas; mais ils se dessèchent promptement.

M. Baudrimont ajoute que les produits chimiques les plus disposés à attirer l'humidité de l'air comme le chlorure de calcium, ou à lui céder celle qu'ils renferment, comme le

sulfate de soude, se maintiennent sensiblement intacts, lorsqu'ils sont hermétiquement enfermés dans une feuille d'étain.

M. Gobley fait remarquer qu'une application de ce mode de conservation a été faite au dépilatoire Gélis (mélange de sulfure de sodium et de sulfure d'arsenic) dont chaque échantillon est enveloppé d'une feuille d'étain.

M. Limousin lit une note sur la fabrication des capsules d'hydrate et d'alcoolate de chloral.

M. Jungfleisch dit que l'hydrate de chloral est distinct de l'alcoolate par son odeur. De plus, un gramme d'hydrate, additionné d'abord d'un gramme d'eau, puis de 4 grammes du même liquide, donne une solution limpide; tandis que la même opération, pratiquée sur un gramme d'alcoolate, donne lieu au moins dans le premier moment, à un dédoublement du liquide qui est très-manifeste.

M. Delpech lit un mémoire sur l'application du cantharidate de potasse à la préparation des vésicatoires. L'emploi de cette combinaison a pour effet d'empêcher la volatilisation rapide de la cantharidine simplement étendue sur un taffetas à l'état de dissolution.

M. Mialhe dit que c'est à la faveur des alcalis que la cantharidine passe dans le sang; mais, dans son opinion, c'est la cantharidine libre qui agit comme vésicant.

La séance est levée à quatre heures et demie.

A Messieurs les Rédacteurs du *Journal de pharmacie*.

Messieurs,

Dans le dernier numéro de votre journal se trouve une observation du docteur Pouillet, relative à un cas de coliques de plomb, observé chez un tisserand à la Jacquart.

Permettez-moi de rappeler que lors de l'introduction de ces métiers dans l'industrie du tissage, ces faits furent tellement nombreux et graves dans certains centres manufacturiers, que dès 1834 l'autorité appela l'attention des conseils de salubrité. Sur ces faits, une enquête fut faite; mais les heureux résultats

qu'on en espérait ne furent pas atteints. Enfin en 1840, M. le docteur Dalmenesche de Rouen, poursuivant ces recherches et les basant sur un grand nombre de cas cliniques, publia un travail intitulé : *Observations sur les causes de la colique de plomb chez les tisserands à la Jacquart et moyens d'y remédier.*

Ce travail, je le tiens à votre disposition, et c'est au nom de Mme Ve Dalmenesche que je prends la liberté de vous faire cette communication, car dans le travail que je viens de vous signaler, et qui a un droit de priorité incontestable, l'auteur indique certains moyens propres à empêcher les accidents saturnins. Il proposait soit l'emploi de planches enveloppées de cylindres de matière étrangère et inoffensive, comme le verre ou la porcelaine; soit encore mieux, de renfermer dans des caisses fermées les plombs fournissant la poussière métallique; en nettoyant ces caisses chaque semaine, on pouvait enlever la substance dangereuse.

Si, comme le prouve la note du docteur Pouillet, on avait tenu compte des conseils donnés par le docteur Dalmenesche,— et qu'il est peut-être temps encore de rappeler dans l'intérêt des ouvriers tisserands, on aurait pu débarrasser de nombreux travailleurs des accidents que l'intoxication saturnine occasionne.

Ce motif, joint au désir de voir rendre au travail de M. Dalmenesche la justice qui lui est due, m'a fait vous adresser cette lettre; j'espère, Messieurs, que vous voudrez bien lui donner dans votre journal la publicité qu'elle mérite, je crois.

Agréez, etc. J. Clouet, pharmacien.

TRIBUNAL CIVIL DE LA SEINE (2e CHAMBRE).

Pharmaciens de première et de deuxième classe.

Les pharmaciens de deuxième classe ne peuvent ouvrir d'officine dans les départements où siégent les trois écoles supérieures de pharmacie.

L'arrêté ministériel qui autorise les pharmaciens de deuxième classe à ouvrir des officines dans les départements susdits ne peut faire disparaître le principe de la loi.

Le Tribunal,

Vu la connexité, joint la demande reconventionnelle de Lange à la demande principale de Lebrou et consorts, et, statuant sur le tout par un seul jugement :

Attendu, en droit, qu'en établissant des règles fondamentales pour l'exercice de la profession de pharmacien, la loi du 21 germinal an XI a, en même temps, posé des principes d'après lesquels a été réglementé le mode de réception des candidats;

Que c'est donc à cette loi qu'il faut remonter tout d'abord pour apprécier sainement l'objet du litige et déterminer avec précision les droits respectifs de chacune des classes de pharmaciens;

Attendu qu'après avoir prescrit, dans son article 1er, l'établissement d'écoles de pharmacie à Paris, à Strasbourg et à Montpellier, il déclare dans son article 11 que l'examen et la réception des pharmaciens seront faits, soit par lesdites écoles, soit par les jurys départementaux, la loi susénoncée ajoute dans son article 14 que les jurys ne seront point formés dans les villes où seront placées les écoles; dans son article 23, que les pharmaciens reçus dans les écoles pourront exercer leur profession dans toutes les parties du territoire, et dans son article 24, que les pharmaciens reçus par les jurys ne pourront s'établir que dans l'étendue du département où ils auront été reçus;

Attendu que ces dispositions sont claires et précises; que si les pharmaciens n'y sont pas expressément divisés en pharmaciens de première et deuxième classe, il en résulte néanmoins, d'une manière indubitable, d'abord, que le législateur a voulu établir entre eux deux catégories parfaitement distinctes, ensuite, que les jurys ne pouvant jamais fonctionner dans les lieux où sont instituées les écoles, et les pharmaciens par eux reçus n'ayant le droit d'exercer que dans leur département de réception, ces mêmes pharmaciens ne peuvent jamais s'établir légalement dans l'une ou l'autre des trois villes déterminées par l'article 1er de la loi;

Attendu que la loi du 14 juin 1854 sur l'instruction publique n'a aucunement dérogé à ce principe général;

Que dans son article 14 elle permet sans doute de régler ultérieurement, par simple décret ou règlement d'administration

publique, les conditions d'âge et d'études pour l'admission aux grades; mais que cette délégation n'implique aucunement, de la part du législateur, l'intention de porter atteinte au principe ci-dessus établi;

Que le décret du 22 août 1854, rendu en vertu de l'article précité, confère, au contraire, d'une manière expresse, les deux catégories de pharmacien, créées par la loi de l'an XI, en établissant dans son article 15 des différences notables entre les épreuves à subir par chaque catégorie et en déclarant formellement dans son article 19 qu'en exécution de l'article 24 de ladite loi, les pharmaciens de deuxième classe ne pourront, comme par le passé, exercer leur profession que dans le département où ils auront été reçus;

Que la seule dérogation apportée par ledit décret aux dispositions antérieures consiste, conformément à la délégation de l'article 14 de la loi organique, à modifier les conditions d'admission aux grades, c'est-à-dire à supprimer les jurys pour la réception des pharmaciens de deuxième classe et à conférer leurs attributions soit aux écoles supérieures, soit aux écoles préparatoires;

Que cette dérogation, uniquement relative au mode de réception des candidats, ne change en aucune manière l'étendue du droit d'exercice, telle qu'elle résulte de la loi du 21 germinal an XI;.

Que ce droit, établi par une loi, ne peut être modifié ou détruit que par une autre loi;

Attendu que c'est donc surabondamment et simplement en vue de lever tous les doutes sur la véritable portée du décret précité, qu'a été rendu l'arrêté ministériel du 23 décembre 1854, qui, après avoir réglé dans ses deux premiers articles les circonscriptions des écoles supérieures et secondaires, dispose dans son article 3 que « par exception aux articles qui précèdent, et conformément aux articles 14 à 24 de la loi du 21 germinal an XI, aucun pharmacien de deuxième classe ne pourra être reçu, pour les départements de la Seine, de l'Hérault et du Bas-Rhin, qui sont le siége d'écoles supérieures; »

Attendu qu'en disposant ainsi, l'arrêté du 23 décembre n'a

fait que proclamer une fois de plus le principe fondamental de la loi de germinal an XI, et n'a introduit dans la réglementation générale de la pharmacie aucune disposition nouvelle, puisque, en interdisant la réception de pharmaciens de deuxième classe dans les départements où siégent des écoles supérieures, il n'a fait que reproduire, sous une forme différente, l'interdiction contenue dans l'article 14 de ladite loi;

Attendu, dès-lors, qu'il importe peu que l'article 3 de cet arrêté ait été abrogé par un autre arrêté du 30 novembre 1867;

Que si cette abrogation a pu avoir pour effet d'anéantir partiellement l'arrêté dont il s'agit, elle ne peut avoir pour résultat de faire disparaître le principe légal dont ledit arrêté, dans la partie abrogée, ne contenait autre chose que l'exécution et la confirmation;

Que ce principe, qui domine toute la cause, n'a donc reçu aucune atteinte des dispositions réglementaires postérieures à la loi qui l'a établi;

Attendu qu'il est constant, en fait, que, méconnaissant ce principe, les six défendeurs, qui ne sont pharmaciens que de deuxième classe, ont ouvert dans Paris, lieu de fonctionnement d'une école supérieure, des officines dans lesquelles ils fabriquent, exposent et vendent des médicaments;

Que, par cette infraction à la loi, ils ont causé un préjudice aux demandeurs, en leur faisant une concurrence illicite et en portant atteinte au droit exclusif qui leur est accordé par la loi en qualité de pharmacien de première classe d'exercer la pharmacie dans Paris;

Que ce préjudice sera suffisamment réparé par la fermeture des officines illégalement ouvertes et par la condamnation des défendeurs aux dépens;

Attendu qu'il résulte de ce qui précède que la demande reconventionnelle formée par Lange n'est aucunement fondée;

Par ces motifs,

Déclare Lange mal fondé en sa demande reconventionnelle et l'en déboute;

Ordonne que dans la quinzaine du présent jugement, les défendeurs seront tenus d'opérer la fermeture des officines par eux tenues, et, faute par eux de ce faire dans ledit délai, les

condamne à payer aux demandeurs une somme de 25 francs par chaque jour de retard;

Condamne, en outre, lesdits défendeurs aux dépens pour tous dommages-intérêts.

NÉCROLOGIE.

Mort de M. Kirschleger.

M. Fr. Kirschleger est né le 6 janvier 1804 à Munster (Haut-Rhin); il est décédé le 15 novembre 1869.

En 1817, ses parents le mirent en pension chez le vénérable M. Redslob, professeur au séminaire protestant de cette ville. Il montra de bonne heure du goût pour la pharmacie, dont il fit l'apprentissage chez M. Suffert, à Ribeauvillé; il travailla pendant quelque temps sous la direction de M. Chr. Nesler, professeur de botanique et pharmacien en chef des hospices civils. A la fin de l'année 1827 il se rendit à Paris, et en 1828 il y soutint sa thèse de doctorat; puis il rentra dans sa ville natale pour y exercer la médecine.

En 1834, il s'établit à Strasbourg, et fut nommé, lors de la réorganisation de l'École de pharmacie, professeur à cette École; en 1845, il devint agrégé de la Faculté de médecine.

Le premier travail botanique de M. Kirschleger est une énumération des plantes de l'Alsace, dans la *Statistique* publiée par la Société industrielle de Mulhouse. Peu de temps après, en 1836, il faisait paraître un *Prodrome de la Flore d'Alsace*, vol. in-8 de 270 pages.

Profitant des renseignements recueillis dans ses nombreuses excursions, il commença en 1852 la publication de sa *Flore d'Alsace et des contrées limitrophes*, dont le second volume fut édité en 1857. Un troisième volume, comprenant la géographie botanique des régions rhénano-vosgiennes, le guide du botaniste dans ces mêmes régions, un dictionnaire de botanique, et enfin des additions nombreuses à la Flore d'Alsace, parut en 1862.

Depuis lors, il publiait annuellement les *Annales de la Société philomatique vogéso-rhénane*, qu'il avait créée afin de réunir en un faisceau les botanistes de la région que la Flore embrassait.

La première édition de la *Flore d'Alsace* se trouvant épuisée, M. Kirschleger s'occupa d'une seconde édition de ce livre, faite sur un plan plus restreint. Malheureusement la mort est venue le surprendre quand la première partie seulement était près d'être terminée.

Les *Mémoires de la Socité des sciences naturelles de Strasbourg* renferment également quelques moindres travaux de M. Kirschleger, entre autres une notice sur les violettes de la vallée du Rhin.

Diverses notices de tératologie végétale ont été publiées pendant les dernières années dans le *Bulletin de la Société botanique de France.*

Nous ajouterons enfin que c'est M. Kirschleger qui, il y a six ans, organisa l'Exposition hygiénique et pharmaceutique à l'Orangerie de Strasbourg; on n'a pas oublié le grand intérêt qu'offrait cette remarquable exposition.

BIBLIOGRAPHIE.

Chimie générale médicale et pharmaceutique, renfermant la chimie de la pharmacopée britannique, PAR JOHN ATTFIELD, Ph. D., F. C. S., etc. Londres, 1869.

Dans cet ouvrage, qui est annoncé comme seconde édition de l'*Introduction à la chimie pharmaceutique*, qu'il a publiée en 1867, mais qui, en raison de ses développements considérables, doit plutôt être considéré comme une œuvre nouvelle, M. John Attfield, mettant à profit sa longue expérience de l'enseignement comme professeur de chimie à Saint-Bartholomew's Hospital et comme directeur des travaux chimiques de la Société de pharmacie de la Grande-Bretagne, a réuni, dans un

volume assez restreint, toutes les connaissances chimiques nécessaires à un étudiant en médecine ou en pharmacie pour lui permettre de connaître tout ce qui lui est nécessaire pour ses examens. Ayant laissé de côté tous les corps qui n'ont qu'un intérêt exclusivement scientifique, il a fait seulement l'histoire des substances qui entrent, à un degré quelconque, dans le cadre officinal, et qui sont d'une application générale telle, que leur connaissance est indispensable.

D'abord, par une série d'expériences bien choisies et des plus simples, M. J. Attfield amène son lecteur à se familiariser avec les procédés chimiques et, peu à peu, il le conduit à être en mesure de saisir toutes les questions, qui se rattachent à la chimie pharmaceutique : ne donnant que les caractères essentiels, de façon à les lui fixer dans l'esprit, il conduit progressivement son lecteur à aborder l'étude des questions les plus difficiles de la pharmacie chimique.

Le plan adopté par le savant professeur a un caractère original, qui lui assure une place distinguée parmi les ouvrages destinés à répandre la connaissance de la chimie. Après avoir donné quelques notions sur les propriétés générales des corps non métalliques les plus communs, ce qui lui permet d'exposer les préliminaires de la chimie et de faire connaître les manipulations les plus simples, il entre dans un résumé succinct, mais précis, de la philosophie chimique, en consacrant quelques chapitres aux forces chimiques, à la notation, aux formules et équations, aux poids atomiques, etc.

M. Attfield expose ensuite l'histoire des métaux les plus communs et fait connaître leurs réactions et leurs préparations officinales : chaque métal est étudié successivement au point de vue synthétique puis au point de vue analytique, ce qui l'amène à traiter successivement des questions pharmaceutiques, industrielles et des diverses combinaisons de ces corps. Un tableau spécial indique les moyens les plus rationnels pour découvrir la présence de chaque métal dans les mélanges. Ce chapitre est suivi d'un court paragraphe consacré à l'étude des métaux les plus rares.

M. Attfield étudie ensuite les acides, en commençant par les plus communs, et fait suivre leur histoire de celle des sels,

chlorures, bromures, sulfates, tartrates, acétates, etc., ne pensant pas qu'il soit utile de faire une distinction entre les corps d'origine organique et ceux d'origine inorganique. Il indique avec soin les moyens de distinguer ces sels soit isolés, soit à l'état de mélange, qu'ils soient solubles ou insolubles.

Des chapitres spéciaux sont consacrés aux procédés d'analyse des gaz, des alcaloïdes, des diverses matières organiques (fécule, sucre, glucose, éthers, résines, etc.); l'analyse quantitative, les recherches volumétriques des alcalis, la variété de la saturation des bases, etc., complètent l'ensemble de ces études. Nous devons noter qu'une attention toute particulière a été donnée aux recherches toxicologiques et à l'étude spéciale de l'urine et de ses sédiments, soit à l'état normal, soit à l'état morbide.

L'ouvrage se termine par un *index* faisant connaître les matières étrangères qui peuvent, soit accidentellement, soit par fraude, être mélangées aux préparations pharmaceutiques et indiquant le moyen de s'assurer de ces mélanges.

Notons enfin que chaque chapitre est suivi d'un questionnaire sur les questions qui y ont été traitées et qui servent à l'étudiant à s'en rappeler tous les points importants. Comme on le voit, l'ouvrage de M. John Attfield est surtout écrit au point de vue exclusivement pratique et appelé à rendre de grands services aux jeunes gens qui abordent l'étude de la chimie. Dès aujourd'hui la *chimie générale* est mise, par un grand nombre de professeurs de l'Angleterre, entre les mains de leurs élèves et le succès de cet ouvrage est tel que pouvait le faire présumer le nom si connu de l'éminent professeur. Nous avons en France nombre de bons ouvrages destinés à faire connaître la chimie, mais nous sommes persuadés que, traduit en notre langue, le livre de M. Attfield pourrait rivaliser avec eux et ne compterait pas moins de lecteurs.

D^r^. J. Léon Soubeiran.

Librairie Germer Baillière, 17, rue de l'École-de-Médecine, Paris.

Annuaire de thérapeutique, de matière médicale, de pharmacie et de toxicologie pour 1870, contenant le résumé des travaux thérapeutiques et toxicologiques publiés en 1869 et des formules

des médicaments nouveaux, suivi d'un mémoire sur la goutte, par le professeur A. Bouchardat, 30e année. 1 vol. in-18. Prix : 1 fr. 25.

Librairie J. B. BAILLIÈRE et fils, rue Hautefeuille, 19.

Annuaire pharmaceutique pour 1870, ou Exposé analytique des travaux de pharmacie, physique, histoire naturelle médicale, thérapeutique, hygiène, toxicologie, pharmacie et chimie légales, par Parisel. 1 vol. in-18. Prix : 1 fr. 50.

CHRONIQUE. — VARIÉTÉS.

— M. Charbonnier, pharmacien de première classe, est nommé suppléant pour les chaires de thérapeutique, de matière médicale et de toxicologie à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie de Caen.

Ministère de l'agriculture et du commerce. — Sur la proposition du comité consultatif d'hygiène publique, le ministre vient de décerner des récompenses honorifiques aux membres des conseils d'hygiène publique et de salubrité, qui se sont particulièrement distingués par leurs travaux pendant l'année 1868. Parmi eux nous avons distingué les noms de plusieurs de nos confrères, savoir :

Médailles d'argent.—M. Bidart, chimiste, membre du conseil d'hygiène de la Seine-Inférieure; M. Dominé, pharmacien, membre du conseil central de l'Aisne ; M. Guéranger, chimiste, membre du conseil central de la Sarthe ; M. Jozon, pharmacien, membre du conseil central de l'Aisne; M. Taillefer, chimiste, membre du conseil central de la Moselle.

Médailles de bronze. — M. Barnsby, pharmacien, membre du conseil central d'Indre-et-Loire; M. Giorgino, pharmacien, membre du conseil central du Haut-Rhin; M. Claude, pharmacien, membre du conseil central de la Meurthe; et M. Labordette, membre du conseil central des Basses-Pyrénées.

Légion d'honneur. — Par décret du 12 mars 1870, M. Lefranc, pharmacien-major, a été nommé chevalier de la Légion d'honneur.

P. A. C.

REVUE MÉDICALE.

EXTRAIT D'UN MÉMOIRE SUR LA CONTAGION DU CHARBON CHEZ LES ANIMAUX DOMESTIQUES, LU A L'ACADÉMIE DE MÉDECINE;

Par M. Davaine.

Les opinions sont très-partagées relativement au mode de propagation du charbon, les uns donnant plus d'importance aux faits qui prouvent la contagion ; les autres plus à ceux qui semblent l'infirmer; d'autres, enfin, cherchant en dehors de la contagion et dans certaines conditions hygiéniques de régime, de nourriture, de terrain et de milieux, l'explication des allures bizarres et capricieuses de la maladie.

La transmission du charbon des animaux entre eux par les mouches n'est guère admise parmi les vétérinaires. M. Magne est peut-être le seul qui professe cette opinion.

Pendant l'automne dernier, M. Davaine entreprit de vérifier expérimentalement la réalité de ce mode de contagion; ses expériences ont abouti à des résultats semblables à ceux que M. le docteur Raimbert (de Châteaudun) a obtenus de son côté.

M. Davaine a fait d'abord sur les cobayes cinq expériences — dont quatre ont été suivies de mort — avec des mouches qui, au moment de l'inoculation, se trouvaient en contact avec du sang charbonneux. Mais, dans le but de résoudre la question de savoir si les mouches gardent pendant un certain temps la faculté d'inoculer le charbon, M Davaine a fait sept autres expériences, et il en est résulté la preuve que les mouches peuvent inoculer le charbon trois jours encore après avoir sucé le sang d'un animal atteint de cette maladie. Ces expériences, toutefois, n'ont pas été assez multipliées pour qu'on puisse dire que c'est là une limite extrême.

La mouche dont il s'est servi est la *musca vomitoria* (Linné), connue vulgairement sous le nom de *mouche à viande*. La trompe de cet insecte ne peut pénétrer dans les téguments des

animaux, mais elle peut, aussi bien que les pattes ou les ailes, reporter sur une plaie le sang dont elle est chargée. Or, les bœufs et les chevaux sont souvent blessés par le joug ou le collier, les moutons par la dent du chien. Quant au sang virulent, la mouche le trouve dans les hémorrhagies si communes chez les animaux atteints du charbon, dans le sang provenant de saignées, d'incisions, d'applications de séton, etc.

Dans les étables, dans les bergeries, ce sont surtout les mouches *armées*, les mouches *piquantes*, et particulièrement les *taons*, qui propagent le charbon. La trompe de ces insectes est pourvue de pièces cornées, véritables lancettes, qui incisent profondément les téguments et vont porter le liquide virulent jusque dans l'épaisseur du derme.

Si l'on considère que la contagion par un virus volatil n'a trouvé jusqu'ici aucune démonstration plausible, tandis que toutes les difficultés sont levées si l'on attribue cette contagion aux mouches, on sera amené à conclure que ces insectes sont les agents de la contagion dans tous les cas inexplicables, c'est-à-dire dans presque tous les cas.

Les moyens que M. Davaine propose pour s'opposer à la propagation du charbon dans les troupeaux, c'est de ne pas livrer aux mouches les animaux charbonneux, encore moins leur sang et leurs dépouilles; c'est, au premier indice de la maladie, d'emmener au loin les animaux atteints, ou de les assommer et de les enterrer tout de suite; c'est de faire, dans les étables et dans les bergeries, des fumigations de soufre et de tabac; c'est de ne point laisser s'y accumuler pendant des mois entiers les fumiers dans lesquels se développent les larves de plusieurs espèces de mouches et surtout celle du *stomaxe piquant*, qui est la mouche la plus apte à donner la pustule maligne; c'est, enfin, de pratiquer l'émigration des troupeaux méthodiquement.

Les mouches, suivant M. Davaine, ne seraient pas seulement les agents de la propagation du charbon; elles seraient aussi les agents les plus actifs de la transmission et de la propagation de la nourriture chez les végétaux. Si l'on ajoute que ces insectes servent aussi au transport du pollen, on doit en conclure que les mouches accomplissent dans la nature une grande fonction de dissémination.

M. Gosselin regarde comme démontré par les expériences de M. Davaine la question de la transmission du virus charbonneux aux animaux par les mouches. Cependant il ne voudrait pas que l'on abusât de ces expériences pour conclure trop facilement à la transmission dans l'espèce humaine. Il y a des raisons de penser que la propagation de la maladie charbonneuse à l'homme est plus difficile, surtout s'il existe entre l'animal charbonneux et l'homme une distance assez grande pour que, pendant le trajet, la mouche ait le temps de se débarrasser du virus charbonneux qu'elle transporte avec elle. C'est par erreur de diagnostic que l'on a cru souvent à l'existence de la pustule maligne dans des cas où il s'agissait seulement de maladies ayant quelque ressemblance avec la précédente, par exemple certains furoncles, certaines pustules d'ecthyma, certains érysipèles, où l'on rencontre parfois une petite eschare supportée par un engorgement inflammatoire plus ou moins considérable et entourée d'une auréole de petites vésicules.

Il faut désormais, avant de se prononcer sur la nature de la maladie, avoir recours à tous les moyens que l'on possède aujourd'hui pour éclairer le diagnostic : examen microscopique et recherche des bactéridies, expériences sur les animaux auxquels on inocule la sérosité de la vésicule ou des parcelles de l'eschare.

M. Gosselin demande à M. Davaine si le virus charbonneux desséché, comme il l'est dans les peaux d'animaux qui ont subi diverses préparations, peut être également transmis par les mouches soit aux animaux, soit à l'homme.

M. Davaine répond qu'il a inoculé à des cobayes du sang charbonneux desséché depuis dix-huit mois et qu'il a fait naître le charbon chez ces animaux.

M. Leblanc affirme, contrairement à l'opinion de M. Davaine, que la généralisation du charbon chez les animaux est due, non pas à la propagation par les animaux, mais au développement spontané par suite de conditions particulières aux localités où la maladie s'est manifestée telles que constitution médicale, température atmosphérique, conditions de régime, etc. Cela est si vrai qu'il suffit de faire émigrer les troupeaux dans d'autres localités ou de changer les conditions du

régime pour voir les épizooties disparaître. Si les mouches étaient les agents de transmission, l'émigration n'arrêterait rien, car les mouches, en suivant les troupeaux, transporteraient partout le mal avec elles.

Les cultivateurs intelligents savent aujourd'hui arrêter les épizooties charbonneuses, soit en faisant émigrer leurs troupeaux, soit en changeant les conditions de leur régime; si bien que, des fermes où l'on voyait les bergeries et les vacheries décimées par le charbon, d'heureuses et intelligentes réformes hygiéniques ont aujourd'hui banni la maladie.

Ainsi, sans révoquer en doute le mode de transmission par la contagion, M. Leblanc déclare que, pour lui, la cause la plus ordinaire des grandes épizooties est le développement spontané du charbon sous l'influence de conditions hygiéniques et morbides déjà indiquées.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Action de l'iode sur la narcéine; par M. W. STEIN (1). — L'iode colore en bleu la narcéine solide. Cette réaction, comparable à celle de l'empois d'amidon, a été observée depuis longtemps par Pelletier et par Winkler; toutefois ce dernier a remarqué qu'elle ne se produit pas dans tous les cas. Si on ajoute trop d'iode, la narcéine se colore en brun, et la nuance bleue n'apparaît que si on sature par de l'ammoniaque l'iode en excès. Mais l'ammoniaque elle-même, employée en trop grande quantité, fait disparaître toute coloration : elle agit en dissolvant la narcéine. Tous les dissolvants de l'alcaloïde agissent de même.

Il y a quelque temps, M. Dragendorff a annoncé que les solutions de narcéine donnent avec l'iodure double de zinc et de potassium un précipité cristallin. L'auteur propose de faire

(1) *Journal für prackt. Chemie*, t. CVI, p. 310.

usage simultanément de cette réaction et de celle de l'iode pour caractériser la narcéine dans ses solutions. Il suffit d'ajouter à celles-ci de l'iodure de zinc et de potassium et une petite quantité d'eau iodée, puis de les agiter avec de l'éther pour enlever l'iode en excès; ainsi traitée, une liqueur renfermant 1/2,500 de narcéine, se colore nettement en bleu. Les autres alcaloïdes de l'opium ne donnent rien de semblable.

Sur la capsicine; par M. Felletar (1). — Les fruits de *Capsicum annuum* renferment un alcali organique analogue à la conine. Il suffit de chauffer leur extrait avec de la potasse pour percevoir l'odeur de cet alcali, dont l'auteur se borne d'ailleurs à indiquer l'existence.

Sur la narcotine et ses dérivés; par M. A. Matthiessen (2).

M. Matthiessen, qui depuis quelques années s'est attaché à l'étude aussi difficile qu'importante des principes immédiats de l'opium, résume lui-même de la manière suivante l'ensemble des recherches qu'il vient de terminer sur la narcotine et ses produits de dédoublement (3).

1. — Il résulte des analyses de divers échantillons de *narcotine*, provenant de sources diverses, que cet alcali possède une composition constante et représentée par la formule $C^{44}H^{23}AzO^{14}$.

2. — Sous l'influence des agents oxydants, la narcotine se sciude en acide opianique et cotarnine, ainsi qu'il avait été dit antérieurement.

$$\underset{\text{Narcotine.}}{C^{44}H^{23}AzO^{14}} + O^{2} = \underset{\text{Ac. opianique.}}{C^{20}H^{10}O^{10}} + \underset{\text{Cotarnine.}}{C^{24}H^{13}AzO^{6}}.$$

3. — Chauffée seule un peu au-dessus de 200° ou pendant

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. IV, p. 665.

(2) *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. suppl. VII, p. 66.

(3) 1° MM. A. Matthiessen et G. C. Forster. — *Proceedings of the royal Society*, XI, p. 55; XII, p. 501; XVI, p. 39.

2° M. A. Matthiessen. — *Proceedings of the royal Society*, XVII, p. 337.

3° MM. A. Matthiessen et C. R. A. Wright. — *Proceedings of the royal Society* XVII, p. 340.

un temps suffisant en présence de l'eau, elle se dédouble en méconine et cotarnine.

$$\underset{\text{Narcotine.}}{C^{44}H^{23}AzO^{14}} = \underset{\text{Méconine.}}{C^{20}H^{10}O^{8}} + \underset{\text{Cotarnine.}}{C^{24}H^{13}AzO^{6}}.$$

4. — Chauffée pendant un temps assez court, deux heures environ, avec un excès d'acide chlorhydrique, elle donne de l'éther méthyl-chlorhydrique, C^2H^3Cl, tandis qu'un atome d'hydrogène prend la place d'un groupe méthyle, C^2H^3, dans sa molécule. La même action étant prolongée pendant plus longtemps, pendant quelques jours, deux groupes méthyle se trouvent remplacés dans la molécule de narcotine par deux atomes d'hydrogène. Enfin, si on la chauffe avec de l'acide iodhydrique fumant, trois groupes méthyle se trouvent remplacés par de l'hydrogène, tandis qu'une quantité correspondante d'éther méthyl-iodhydrique prend naissance. On donne ainsi naissance à une série de bases homologues dont les produits de dédoublement sont analogues à ceux de la narcotine elle-même.

5. — Pour la *cotarnine*, il a été démontré que sa formule est $C^{24}H^{13}AzO^6$, et non $C^{26}H^{13}AzO^6$, et qu'elle cristallise soit avec un équivalent, soit avec deux équivalents d'eau de cristallisation.

6. — Dans certaines circonstances, qui ne sont pas encore nettement connues, la cotarnine, chauffée avec de l'acide nitrique étendu, donne de l'acide cotarnique et de la méthylamine.

$$\underset{\text{Cotarnine.}}{C^{24}H^{13}AzO^{6}} + 2H^{2}O^{2} = \underset{\text{Acide cotarnique.}}{C^{22}H^{12}O^{10}} + \underset{\text{Méthylamine.}}{C^{2}H^{5}Az}.$$

Ainsi qu'on l'a déjà observé précédemment, avec de l'acide azotique concentré, elle forme de l'acide apophyllique. Les autres agents d'oxydation ne conduisent à aucun résultat suffisamment net.

7. — Lorsqu'on chauffe la cotarnine avec de l'acide chlorhydrique concentré, on obtient de l'éther méthyl-chlorhydrique et la combinaison chlorhydrique de l'acide cotarnique $C^{22}H^{13}AzO^8$.

$$\underset{\text{Cotarnine.}}{C^{24}H^{13}AzO^{6}} + H^{2}O^{2} + 2HCl = \underset{\text{Ether méthyl-chlorhydrique.}}{C^{2}H^{3}Cl} + \underset{\text{Combinaison chlorhydrique.}}{C^{22}H^{13}AzO^{8}, HCl}.$$

L'acide iodhydrique produit une réaction analogue : un seul groupe méthyle se trouve éliminé pour un équivalent de cotarnine.

8. — L'*acide opianique* soumis à l'action de l'hydrogène naissant (en le traitant par de l'amalgame de sodium ou par du zinc et de l'acide sulfurique) est réduit et transformé en méconine.

$$C^{20}H^{10}O^{10} + H^{2} = H^{2}O^{2} + C^{20}H^{10}O^{8}.$$

Ac. opianique. Méconine.

9. — L'acide opianique est oxydé à chaud par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique ; il est transformé en acide hémipinique.

$$C^{20}H^{10}O^{10} + O^{2} = C^{20}H^{10}O^{12}.$$

Acide opianique. Acide hémipinique.

10. — Lorsqu'on le chauffe avec de la potasse caustique, il se scinde en méconine et acide hémipinique.

$$2C^{20}H^{10}O^{10} = C^{20}H^{10}O^{8} + C^{20}H^{10}O^{12}.$$

Acide opianique. Méconine. Acide hémipinique.

11. — Le même acide opianique étant chauffé en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, de l'éther méthyl-chlorhydrique se forme, tandis que de l'hydrogène prend la place du groupe méthyle dans la molécule de l'acide. Deux substances prennent vraisemblablement naissance dans ces conditions : l'acide noropianique, qui résulte de la substitution de deux atomes d'hydrogène à deux groupes méthyle, et l'acide méthyl-noropianique, dans lequel la substitution n'a été opérée que sur un groupe méthyle (1). Le dernier seul a pu être isolé, le

(1) M. Matthiessen désigne sous le nom d'acide opianique normal ou d'acide noropianique, l'acide correspondant à la formule $C^{16}H^{6}O^{10}$. L'acide opianique ne serait dès lors autre chose que l'acide noropianique diméthylé, comme l'indique le tableau suivant :

Acide noropianique.	$= C^{16}H^{6}O^{10}$.
Acide méthyl-noropianique.	$C^{16}H^{5}(C^{2}H^{3})O^{10} = C^{18}H^{8}O^{10}$.
Acide diméthyl-noropianique ou opianique.	$C^{16}H^{4}(C^{2}H^{3})^{2}O^{10} = C^{20}H^{10}O^{10}$.

E. J.

premier se décomposant spontanément.

$$C^{20}H^{10}O^{10} + 2HCl = 2C^{2}H^{3}Cl + C^{16}H^{6}O^{10}.$$

Acide opianique. — Eth. méthyl-chlorhydrique. — Acide noropianique.

$$C^{20}H^{10}O^{10} + HCl = C^{2}H^{3}Cl + C^{18}H^{8}O^{10}.$$

Acide méthyl-noropianique.

L'acide iodhydrique agit d'une manière analogue.

L'acide méthyl-noropianique, comme l'acide opianique, est monobasique.

12. — Toutes les tentatives faites pour oxyder la *méconine* et la transformer soit en acide opianique, soit en acide hémipinique, sont restées sans résultat.

13. — La méconine, traitée par un excès d'acide chlorhydrique ou iodhydrique, donne de l'éther chlorhydrique ou iodhydrique, ainsi qu'un corps dérivant de la méconine par substitution de H à $C^{2}H^{3}$, la méthyl-norméconine (1).

$$C^{20}H^{10}O^{8} + HCl = C^{2}H^{3}Cl + C^{18}H^{8}O^{8}.$$

Méconine. — Ether méthyl-chlorhydrique. — Méthyl-norméconine.

Des recherches entreprises dans le but d'isoler la norméconine (hypothétique) par substitution de 2H à $2C^{2}H^{3}$, n'ont donné aucun résultat.

14. — Le traitement de l'*acide hémipinique* par les agents de réduction n'a conduit dans aucun cas à sa transformation en acide opianique ou en méconine; les tentatives faites pour combiner l'acide hémipinique à la méconine et reproduire ainsi l'acide opianique, ont été également sans résultat; enfin, par oxydation, on ne peut transformer l'acide hémipinique en un autre produit.

15. — Chauffé avec un excès d'acide chlorhydrique, l'acide hémipinique donne naissance à de l'éther méthyl-chlorhydrique, à de l'acide carbonique et à un nouvel acide, l'acide méthyl-hypogallique, conformément à la relation suivante :

---

(1) La nomenclature est ici la même que pour l'acide opianique.

Méconine normale ou norméconine. . . .	$C^{16}H^{6}O^{8}$
Méthyl-norméconine.	$C^{16}H^{5}(C^{2}H^{3})O^{8} = C^{18}H^{8}O^{8}$.
Diméthyl-norméconine ou méconine ordin.	$C^{16}H^{4}(C^{2}H^{3})^{2}O^{8} = C^{20}H^{10}O^{8}$.

E. J.

$$C^{20}H^{10}O^{12} + HCl = C^{2}H^{3}Cl + C^{2}O^{4} + C^{16}H^{8}O^{8}.$$

Acide hémipinique. — Eth. méthyl-chlorhydrique. — Acide méthyl-hypogallique.

Chauffé avec de l'acide iodhydrique, il forme de l'éther méthyl-iodhydrique, de l'acide carbonique et de l'acide hypogallique :

$$C^{20}H^{10}O^{12} + 2HI = 2C^{2}H^{3}I + C^{2}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{8}.$$

Acide hémipinique. — Eth. méthyl-iodhydrique. — Acide hypogallique.

16. — Les faits publiés par M. Anderson et relatifs à la bibasicité de l'acide hémipinique se trouvent confirmés, et un anhydride de cet acide a été préparé par simple distillation,

$$C^{20}H^{10}O^{12} = H^{2}O^{2} + C^{20}H^{8}O^{10}.$$

Acide hémipinique. — Anhydride.

L'acide méthyl-hypogallique est néanmoins monobasique.

17. — L'acide hémipinique peut cristalliser avec diverses proportions d'eau de cristallisation : ainsi on a obtenu des cristaux renfermant 1 équivalent, 2 équivalents et 4 équivalents d'eau.

18. — Toutes les réactions de la narcotine et de ses produits de dédoublement s'expliquent avec la plus grande facilité si on adopte pour cette substance la formule rationnelle suivante :

$$\left.\begin{array}{l} C^{2}H^{3} \\ (C^{22}H^{9}O^{4})'' \end{array}\right\} Az.$$
$$(C^{16}H^{4}O^{2})'''' \quad O^{6}.$$
$$(C^{2}H^{3})^{2}H \quad O^{6}.$$

Dosage du carbone dans le fer; par M. A. H. Elliot (1). — On sait que le dosage du carbone contenu dans le fer ou la fonte ne peut s'effectuer en dissolvant le métal dans un acide qui laisse le charbon inattaqué. Dans ces conditions, en effet, l'hydrogène formé s'unit au charbon pour donner des carbures d'hydrogène qui s'échappent. M. Elliot propose de faire ce dosage en chauffant 2 grammes du fer à essayer, réduit en

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. VII, p. 182.

limaille, avec 50 centimètres cubes de solution de sulfate de cuivre ; il se fait du sulfate de fer, et du cuivre métallique se sépare en même temps que le charbon. On ajoute alors 20 centimètres cubes d'une solution au tiers de chlorure cuivrique. Le cuivre métallique se dissout complétement, et du protochlorure de cuivre se forme. Il ne reste plus qu'à recueillir le charbon sur un filtre et à le laver à l'eau bouillante. Comme ce charbon est mélangé de matières étrangères, il est nécessaire de ne pas se contenter d'une pesée directe et de transformer en acide carbonique. On y arrive facilement en oxydant la masse par un mélange bouillant d'acide chromique et d'acide sulfurique. L'acide carbonique produit, desséché sur de la ponce sulfurique, est absorbé par de la chaux sodée et pesé (1).

Réaction de l'acide chlorique; par M. R. Bœttger (2). — Il y a trois ans, M. Braun a fait connaître une réaction extrêmement sensible des nitrates et de l'acide nitrique. (Voir ce recueil, 4e série, t. VI, p. 157.) Elle consiste en une coloration rouge des plus intenses qui se produit quand on met en présence de l'acide nitrique et du sulfate d'aniline dissous dans l'acide sulfurique. M. Bœttger se sert du même réactif pour reconnaître les chlorates. Il suffit d'introduire dans du sulfate d'aniline dissous dans l'acide sulfurique une trace aussi faible que possible d'un chlorate, pour voir toute la masse se colorer en bleu presque instantanément.

Jungfleisch.

---

(1) M. Wœhler a proposé d'effectuer cette analyse en soumettant à un courant de gaz chlore le fer à analyser placé dans une nacelle de porcelaine et chauffé au rouge ; le gaz transforme le métal en perchlorure de fer volatil, tandis que le charbon reste dans la nacelle ; il ne reste plus qu'à le brûler dans un courant d'oxygène, et à peser l'acide carbonique formé. M. Boussingault (*Comptes rendus*, t. LXVI, p. 873) transforme le fer en protochlorure ; il le traite à l'ébullition par du bichlorure de mercure, lave le résidu et débarrasse celui-ci du protochlorure de mercure formé, en le chauffant dans un courant d'hydrogène sec. E. J.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 455.

Recherches thermochimiques sur les corps formés par double décomposition ;

Par MM. BERTHELOT et LOUGUININE.

PREMIÈRE PARTIE.

I. *Méthodes.*

1. L'étude thermique des réactions en chimie organique était demeurée fort obscure jusqu'à ces derniers temps. A l'exception des combustions totales, étudiées par MM. Favre et Silbermann, il n'existait aucune transformation pour laquelle on eût cherché à calculer la chaleur mise en jeu dans son accomplissement. Cependant, en 1865 (1), M. Berthelot a montré comment on peut calculer les quantités de chaleur dégagées dans la formation et les métamorphoses réciproques des carbures, des alcools, des acides, des éthers, etc., en tirant un parti nouveau des chaleurs de combustion. Quoique irréprochable en principe, la méthode précédente offre cet inconvénient de fournir les quantités cherchées, non par des expériences immédiates, mais par une suite de déductions et de calculs qui tendent à accumuler les erreurs des données d'observation sur le résultat final. C'est pourquoi nous avons été conduits à imaginer une méthode plus directe, fondée sur l'étude de réactions moins éloignées que les combustions totales. Cette méthode repose sur les doubles décompositions, lesquelles fournissent des ressources presque inépuisables, sous la condition de choisir des réactions simples, sans produits accessoires, enfin accomplies dans un temps très-court et à la température ordinaire. Nous allons exposer une première série de résultats obtenus par cette méthode et relatifs à la formation des chlorures acides et des acides anhydres.

2. Les chiffres qui vont suivre ont été déterminés par le procédé des mélanges, sous la forme la plus directe Nous avons em-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 329-442.

ployé un calorimètre de platine, pouvant contenir 600 grammes d'eau, fermé par un couvercle, entouré de toutes parts par du coton et par une enceinte argentée. Nos thermomètres, à échelle arbitraire, indiquaient le deux-centième de degré. Nous avons vérifié le zéro à la fin de chaque expérience, ainsi que la valeur absolue du degré; enfin nous les avons collationnés avec les étalons de M. Regnault, qui a bien voulu nous prêter à cette occasion et personnellement son précieux concours.

II. *Chlorure acétique*, $C^4H^3ClO^2$.

1. *Décomposition du chlorure acétique par l'eau.*

Poids du chlorure acide.	Poids de l'eau.	Quantité de chaleur dégagée pour 1 équiv. = 78gr,5.
gr.	gr.	cal.
3,43	400,15	23000
6,67	401,3	23500
7,19	399,6	23400
	Moyenne.	23300

Cette quantité répond à la réaction suivante :

$$C^4H^3ClO^2 + H^2O^2 + x\,Aq. = C^4H^4O^4 + HCl + x\,Aq,$$

laquelle reproduit les acides en solutions étendues. Pour évaluer la réaction théorique, c'est-à-dire la reproduction de l'acide acétique cristallisable et du gaz chlorhydrique, il faut déduire la chaleur dégagée par leur dissolution.

2. *Dissolution du gaz chlorhydrique dans l'eau.*

Poids de l'acide.	Poids de l'eau.	
gr.	gr.	cal.
3,92	401,4	17370 pour HCl = 36gr,5
0,918	439,4	17460
2,19	401,1	17270
5,86	400,6	17620
	Moyenne.	17430

M. Favre a donné 17,500.

3. *Dissolution de l'acide acétique cristallisable (liquéfié à l'avance) dans l'eau vers 20 degrés.*

Poids de l'acide.	Poids de l'eau.	
gr.	gr.	cal.
5,70	499,0	+ 435 pour $C^4H^4O^4 = 60^{gr}$.
12,82	499,0	410 } 390
13,47	511,9	368 }
42,31	499,6	234

Ces résultats ont été calculés en supposant la chaleur spécifique des dissolutions acétiques égale à celle de l'eau, ce qui n'est pas tout à fait exact, surtout pour la dernière expérience.

4. On tire de là :

	cal.
Action d'un excès d'eau sur le chlorure acétique. .	+ 23300
Formation de HCl gazeux.	— 17400
Formation de $C^4H^4O^4$ (liquide).	— 400
	+ 5500

Telle est la chaleur dégagée dans la réaction suivante :

$$C^4H^3ClO^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + HCl,$$

les corps étant pris à l'état isolé et sous leur forme actuelle. Tous les corps étant supposés gazeux, la chaleur dégagée devrait être accrue de 8,000 calories environ (1), soit 13,500 : c'est le vrai chiffre théorique.

5. *Union de l'acide chlorhydrique avec la potasse.* — Nous avons opéré sur des solutions étendues, employées à volumes à peu près égaux et suivant des rapports équivalents.

Poids de l'acide.	Poids total de la dissolution de KCl.	
gr.	gr.	cal.
14,0	556,1	15860 pour HCl = 36gr,5.
9,92	417,9	15550
	Moyenne. . . .	15700

MM. Favre et Silbermann ont trouvé 15,700.

En tenant compte de la chaleur spécifique des dissolutions du

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 310.

chlorure de potassium (1), on réduit le nombre ci-dessus à 14,900.

6. *Union de l'acide acétique avec la potasse.*

Solutions étendues des deux corps.

Poids de l'acide.	Poids total de la dissolution.	Quantité de chaleur dégagée pour 1 équiv. $C^4H^4O^4 = 60^{gr}$.
gr.	gr.	cal.
15,60	516,9	14400
15,60	516,3	14200
16,91	564,8	13620
	Moyenne.	14100

MM. Favre et Silbermann ont trouvé 14,000.

La correction relative à la chaleur spécifique vraie des dissolutions d'acétate de potasse réduirait ce nombre à 13,400 environ.

III. *Bromure acétique*, $C^4H^3BrO^2$.

1. Purifié par distillations fractionnées; bout vers 80 degrés. Analysé.

2. *Décomposition du bromure acétique par l'eau.*

Poids du bromure.	Poids de l'eau.	Chaleur pour 1 équiv. $= 12^{gr}$.
gr.	gr.	cal.
6,54	400,6	23200
12,48	401,0	23100
10,65	400,4	23600
	Moyenne.	23300

C'est le même chiffre que pour le chlorure acétique. Il répond à la réaction

$$C^4H^3BrO^2 + H^2O^2 + x\text{Aq.} = C^4H^4O^4 + \text{HBr} + x\text{Aq.},$$

laquelle reproduit les acides en solutions étendues.

3. *Dissolution du gaz bromhydrique dans l'eau.*

Poids de l'acide.	Poids de l'eau.	
gr.	gr.	cal.
3,53	402,2	20900 pour HBr $= 81^{gr}$.
4,32	401,2	21000
5,10	401,9	21400
6,85	399,3	21300
	Moyenne.	21150

(1) D'après M. Schüller, *Ann. Pogg.*, CXXXVI, 70.

M. Favre a donné 19,100, nombre inférieur de 2,000 calories. Il a probablement opéré sur des solutions plus concentrées.

4. On tire de là :

	cal.
Décomposition du bromure acétique par l'eau en excès. .	+ 23300
Formation de HBr gazeux.	— 21150
Formation de $C^4H^4O^4$ liquide.	— 400
	+ 1800

quantité de chaleur dégagée dans la réaction

$$C^4H^3BrO^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + HBr,$$

les corps étant pris sous leur forme actuelle. En les supposant gazeux, on aurait 9,800 environ.

IV. *Iodure acétique*, $C^4H^3IO^2$.

1. *Décomposition par l'eau* (1).

Poids de l'iodure.	Poids de l'eau.	
gr.	gr.	cal.
9,10	400,6	21700 pour 170gr.
13,64	400,4	21200 »
8,94	401,0	21400 »
	Moyenne.	21400

Cette décomposition n'est pas instantanée. Elle a duré environ un quart d'heure, ce qui a entraîné une correction de refroidissement égale au quarantième de la valeur totale. Le nombre ci-dessus répond à la réaction opérée en présence d'une grande quantité d'eau. Il diffère peu des nombres relatifs au bromure et au chlorure acétiques.

2. *Dissolution du gaz iodhydrique dans l'eau.*

Poids de l'acide.	Poids de l'eau.	
gr.	gr.	cal.
3,16	401,0	19500 pour 128gr.
4,30	397,8	19200 »
6,16	379,8	20000 »
	Moyenne. . . .	19570

(1) L'analyse de ce corps, aussi bien purifié que possible, a indiqué la présence de quelques centièmes d'un autre corps, qui a été supposé identique à l'acide acétique hydraté dans les calculs (V. plus loin).

M. Favre a donné 18,900: la différence est due probablement à ce qu'il a employé des solutions moins étendues.

3. On tire de là, pour la réaction,

$$C^4H^3IO^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + HI$$

le chiffre + 1,800 calories, les corps étant pris dans leur état actuel. S'ils étaient gazeux, on aurait 9,800 environ.

V. *Bromure butyrique*, $C^8H^7BrO^2$.

1. *Décomposition par l'eau en excès.*

Poids du bromure.	Poids de l'eau.	
gr.	gr.	cal.
6,19	401,2	27000 pour 151gr.

La réaction a duré près d'une heure; nous avons dû étudier la marche des températures et déterminer les constantes relatives au refroidissement de notre calorimètre, puis effectuer la correction en suivant les méthodes empiriques de M. Regnault. Elle s'élevait au sixième de la valeur totale. Nous avons cru devoir contrôler le résultat par une réaction plus rapide, celle de la potasse.

2. *Décomposition par la potasse étendue.*

Poids du bromure acide.	Poids de la solution alcaline.	
gr.	gr.	cal.
5,16	414,0	56100 pour 151gr.

3. *Union de l'acide butyrique étendu avec la potasse.*—L'acide était dissous à l'avance dans 40 parties d'eau, et la potasse équivalente dans 30 parties d'eau séparément:

	gr.	cal.
Acide.	7,31	14900 pour 88gr.
	14,22	15000 »
	Moyenne.	14950

4. *Union de l'acide bromhydrique étendu avec la potasse.* — Nous avons admis le nombre de M. Favre, 15,500.

5. D'où l'on tire la quantité de la chaleur dégagée dans la réaction d'un excès d'eau sur le bromure butyrique:

	cal.
Réaction indirecte (par la potasse) . .	25650
Réaction directe.	27000
Moyenne.	26300

6. *Dissolution de l'acide butyrique dans l'eau:*

Poids de l'acide.	Poids de l'eau.	
gr.	gr.	cal.
9,77	401,8	590 pour 88gr.
19,25	399,9	440

7. D'où l'on tire :

	cal.
Décomposition du bromure butyrique par un excès d'eau.	+ 26300
Formation de HBr gazeux.	— 21150
Formation de $C^8H^8O^4$ pur.	— 600
	+ 4650

C'est la chaleur dégagée dans la réaction.

$$C^8H^7BrO^2 + H^2O^2 = C^8H^8O^4 + HBr,$$

les corps étant pris dans leur état actuel. En les supposant tous gazeux, on aurait environ 12,650.

VI. *Acide acétique anhydre*, $(C^4H^3O^3)^2$.

1. *Décomposition par l'eau en excès:*

Poids de l'acide.	Poids de l'eau.	
gr.	gr.	cal.
21,50	399,4	12300 pour 102gr.
21,69	800,0	13230
	Moyenne.	12800

La réaction dure une heure environ ; la correction du refroidissement, calculée comme ci-dessus, s'élève au quatorzième de la valeur totale.

2. On tire de là 12,000 calories pour la réaction

$$(C^4M^3O^3)^2 + H^2O^2 = 2C^4H^4O^4,$$

les corps étant supposés dans leur état actuel. S'ils étaient gazeux, ce chiffre ne changerait guère.

Tels sont les résultats de nos expériences. Indiquons maintenant quelques-unes de leurs conséquences théoriques.

La suite au prochain numéro.

Quelques expériences sur les sels de chrome;

Par M. A. Commaille.

On sait depuis longtemps que l'acide chromique et les chromates en dissolution sont ramenés à l'état de sesquioxyde de chrome par les corps réducteurs, tels que les acides sulfhydrique, sulfureux, oxalique, tartrique, le sucre, l'alcool, etc. J'ai repris quelques expériences en employant l'éther rectifié ou l'alcool, et j'ai vu que, dans quelques circonstances, j'obtenais des résultats ne concordant pas parfaitement avec ce qui est enseigné dans les livres. J'ai aussi employé l'action de l'électricité dynamique, et je suis arrivé à la production des mêmes sels qu'avec l'alcool ou l'éther. Sous l'action du courant l'acide chromique a perdu de l'oxygène à l'état d'ozone (1), quelquefois l'eau a été décomposée, et comme les dissolutions étaient rendues fortement acides, il se formait un sel de chrome.

N° 1. *Acide azotique et bichromate de potasse.*

Si dans un tube d'essai on met quelques fragments de bichromate de potasse et un peu d'acide azotique fumant, le bichromate prend la couleur rouge foncée propre à l'acide chromique ou au trichromate de potasse de Mitscherlich. Si alors on verse dans le tube un peu d'éther rectifié et pur, on observe la vive réaction signalée comme le résultat de l'action de l'alcool sur l'acide chromique. L'éther bout, car la température atteint 60 degrés et les vapeurs qui se dégagent contiennent abondamment de l'acide acétique et de l'aldéhyde.

Le liquide final est *violet* foncé. Mais peu à peu des phénomènes secondaires apparaissent, et il se produit d'abondantes vapeurs rutilantes et des éthers composés, qu'on chasse facilement par une légère application de la chaleur.

(1) Je désigne ainsi le gaz qui isole l'iode de l'iodure de potassium, tout en faisant des réserves sur sa nature.

Par le refroidissement, il se dépose beaucoup de nitre.

Quand tout dégagement de gaz a cessé, on constate que le liquide *violet* jouit des propriétés suivantes : chauffé, il passe au *vert* d'une très belle nuance ; la modification *verte revient rapidement au violet* par le repos ou par une simple addition d'eau.

Je n'ai pas observé que le nitrate ainsi obtenu se décomposât par la chaleur. Je n'ai pas vu non plus apparaître le corps brun considéré comme chromate de chrome.

Selon Berzélius, le nitrate de chrôme est *vert;* il dit qu'on obtient le sel *rouge* en concentrant la dissolution du sel vert en présence d'un alcali; il se dégage alors des vapeurs rutilantes. On l'obtiendrait encore en calcinant le sel vert.

En employant le procédé que je viens d'indiquer, j'ai obtenu les variétés *violettes* et *vertes* de l'azotate de sesquioxyde de chrome *dans l'ordre inverse* de celui qui est indiqué dans les traités de chimie.

Quelques auteurs ne parlent même pas de l'azotate violet et indiquent le sel vert en cristaux très-solubles.

Le sel que j'ai obtenu n'est pas *vert* et ne devient pas *violet* par l'action de la chaleur ; il est violet et devient *vert* quand on le chauffe, pour redevenir *violet* par le refroidissement.

J'ai reconnu aussi, dans l'action de l'ammoniaque sur l'azotate de sesquioxyde de chrome, quelques faits opposés à ceux signalés comme caractéristiques des modifications violettes et vertes.

Ainsi, il est dit dans le cours de chimie de M. Regnault : que les sels *verts* en présence de l'ammoniaque donnent un précipité *gris-bleuâtre*. MM. Pelouze et Frémy disent *bleu-verdâtre,* redonnant le sel *vert* quand on neutralise l'ammoniaque et que le sel violet donne un précipité *gris-verdâtre* (1) (MM. Pelouze et Frémy disent *bleu-violacé*) redonnant le sel *vert* par l'addition d'un acide.

---

(1) D'après M. J. Lefort :

L'hydrate *vert* soluble dans l'alcali a pour formule.	$Cr^2O^3.5HO$.
L'hydrate *vert* insoluble dans les alcalis.	$Cr^2O^3.6HO$.
L'hydrate *grisâtre* provenant des sels violets. . .	$Cr^2O^3.7HO$.
L'hydrate *violet* provenant des sels rouges.	$Cr^2O^3.9HO$.

Voici ce que j'ai observé :

Avec l'azotate *violet*, l'ammoniaque donne un précipité *gris-verdâtre* gélatineux produisant par un acide, non point le sel *vert*, mais bien le sel *violet* dont il provient. Ce qui du reste est conforme à ce qu'on sait de l'hydrate de chrome qui se combine avec l'ammoniaque en un oxyde double, base ammoniaco-chromique, soluble dans un excès d'alcali avec coloration violette de la liqueur (Frémy) ;

Avec le sel *vert*, le précipité est *gris bleuâtre*, donnant encore le sel *violet* et non le sel *vert*. Cependant il n'en est pas toujours ainsi immédiatement. Quelquefois la liqueur obtenue est *verte*; mais si on a pris soin d'abandonner à l'air le précipité obtenu par l'ammoniaque, la solution dans l'acide azotique donne constamment le sel *violet*. Ce qui est encore conforme à la production de la base de M. Frémy par un contact prolongé de l'hydrate et de l'alcali.

Je considère, d'après ce qui précède et dans les circonstances où je me suis mis, le sel *violet* comme le plus stable : c'est à lui qu'on revient infailliblement, quand on emploie l'éther comme corps réducteur. Mais si on se sert de l'alcool le sel obtenu est *vert*. On obtient encore le sel *vert*, si on remplace alors le bichromate de potasse par le chromate de plomb. Le sel *vert* ainsi obtenu devient *violet* par l'ébullition.

Je n'ai pu ni par le refroidissement, ni par le repos, obtenir des cristaux d'azotate de chrome. Je n'ai pas non plus été heureux en cherchant le sous-sel brun produit sous l'influence des alcalis.

L'azotate de sesquioxyde de chrome est soluble dans l'alcool en donnant une liqueur violette avec séparation d'un dépôt bleuâtre signalé dans la même circonstance par M. Schrœtter avec le sulfate violet.

Quant au sel *vert*, obtenu en chauffant le sel *violet* en dissolution, il devient immédiatement violet sous l'influence de l'alcool.

Le sel *vert*, obtenu en dissolvant l'hydrate de chrome dans l'acide azotique, est très-soluble dans l'alcool.

Si, dans un tube ouvert à ses deux extrémités et recourbé en forme de V, on met une dissolution de bichromate de po-

tasse et de l'acide azotique, puis si on y plonge les deux réophores en platine de deux petits éléments de Bunsen, aussitôt la fermeture du courant il apparaît au pôle positif un abondant dégagement d'oxygène électrisé. Il ne se dégage ni hydrogène, ni vapeurs rutilantes. Le pôle négatif se recouvre d'abord d'un abondant dépôt de sesquioxyde de chrome, qui disparaît peu à peu en donnant une belle liqueur *violette*, qui remplit tout le tube en quelques heures.

Ce liquide se comporte comme celui obtenu avec l'éther. Ici encore c'est l'azotate *violet* qui a pris naissance à froid.

N° 2. *Acide sulfurique et bichromate de potasse.*

Quand on verse de l'acide sulfurique concentré puis de l'éther sur du bichromate de potasse pulvérisé la réaction est tumultueuse, le thermomètre monte à + 55 degrés et on obtient un liquide qui est d'un très-beau *vert* lorsqu'il a été étendu d'eau.

Cette solution *verte* donne avec l'ammoniaque un précipité *gris-bleuâtre, soluble dans un excès de réactif* (les livres disent que ce précipité est insoluble dans l'ammoniaque), avec coloration *violette*. Si, au lieu de redissoudre le précipité dans un excès d'ammoniaque, on le recueille et qu'on le traite ensuite par l'acide sulfurique faible, on obtient le sulfate *violet* et non le *vert*, comme on le dit dans les traités de chimie (1).

Ainsi l'alun de chrome est *vert*, tandis que le sulfate simple qui en dérive est *violet*. « On obtient, disent les traités, l'alun de chrome violet en chauffant légèrement du bichromate de potasse, de l'acide sulfurique et de l'alcool ou de l'acide sulfureux. » On voit qu'il suffit de remplacer l'alcool par l'éther pour obtenir un alun *vert*. Cependant Fischer a vu que l'alun de chrome obtenu avec l'alcool était *vert* et *lilas* une fois sec.

D'un autre côté, selon M. Lœwel (2), l'alun de chrome *violet* passe au *vert* par la chaleur. L'alun de chrome *vert* que

(1) Pelouze et Frémy, t. III, p. 459, 3e édition. — M. Regnault, *Cours élémentaire de chimie.*

(2) *Annales de chimie et de physique*, 1845, XIV.

j'ai obtenu par l'éther *ne devient pas violet sous l'influence de l'acide azotique*, ainsi que cela a lieu pour l'alun de chrome *vert*, provenant de la modification *violette*. Selon M. Lœwel, il reste *vert* et il se dégage des vapeurs nitreuses.

Par l'ébullition le sulfate chromique *violet* vire au verdâtre, mais je n'ai pu obtenir la liqueur d'un beau vert.

Le sulfate de chrome violet est complétement insoluble dans l'alcool à 90 degrés; il se dissout au contraire dans l'alcool étendu. La modification verte se dissout dans l'alcool, mais elle y est d'autant plus soluble que l'alcool est plus faible.

Quand on fait traverser par *l'électricité* un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique contenu dans le tube en V, il se dégage de l'oxygène électrisé au pôle positif et de l'hydrogène au pôle négatif. Au pôle zinc il se dépose de l'oxyde de chrome, qui gagne peu à peu toute la masse du liquide. Après quelques heures, il s'est produit du sulfate *vert* en abondance.

N° 3. *Acide chlorhydrique et bichromate de potasse.*

Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique fumant sur du bichromate de potasse, on obtient un liquide d'un beau rouge cramoisi, dont l'histoire n'est pas encore bien nette. La réaction s'arrête là. Mais si on met dans ce liquide de l'éther goutte à goutte, la réduction commence immédiatement. Il se dégage de l'oxygène entraînant des vapeurs d'acide acétique et d'aldéhyde et la liqueur passe au *vert* pur.

La température s'est élevée sensiblement; mais la réaction n'a pas été tumultueuse. Quand dans les mêmes circonstances on emploie l'alcool il se produit, disent les auteurs, un chlorure double (MCl. $Cr^2 Cl^3$) dont la dissolution est rouge foncé, mais qui verdit peu à peu spontanément. Avec l'éther on a d'emblée le sel *vert*.

Je n'ai pas pu obtenir la modification violette.

Si on fait traverser par le *courant* d'un petit élément Bunsen la dissolution de bichromate dans l'acide chlorhydrique, il se dégage abondamment de l'oxygène mêlé de chlore au pôle positif et de l'hydrogène au pôle négatif. Après 12 heures, la li-

queur primitivement d'un beau rouge est devenue d'un *vert* pur. Elle ne vire pas au violet par l'ébullition.

L'ammoniaque en précipite du sesquioxyde *gris bleuâtre*, insoluble dans un excès de réactif, donnant le chlorure *violet* et non le *vert* une fois redissous dans l'acide chlorhydrique. Ce sel redevient *vert* par l'ébullition.

Mais comme la potasse en cette circonstance produit un précipité soluble dans un excès d'alcali et donnant le sel *vert* par l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque avait donné naissance à la base ammoniaco-chromique produisant le sel *violet*.

N° 4. *Acide iodique et bichromate de potasse.*

Quand on met en contact de l'acide iodique et du bichromate de potasse, il n'y a aucune réaction, même avec l'aide de la chaleur. Si dans ce mélange froid, on verse un peu d'alcool, la décomposition commence mais faiblement. Il se dégage une odeur éthérée avec dépôt d'iodate de potasse et la liqueur surnageante reste *violette*, passant au *vert* quand on la chauffe.

L'iodate chromique obtenu par M. Berlin, en traitant le sesquichlorure de chrome par l'iodate de soude serait une poudre bleue pâle.

Sous l'action du *courant électrique* qui traverse le mélange d'acide iodique et de bichromate de potasse il se dégage de l'oxygène ozonisé, la réaction est lente ; il se forme un dépôt brun d'iode au pôle positif, qui devient peu à peu cristallin. Cet iode est mêlé d'un peu d'oxyde de chrome vert.

Je n'ai pas constaté la formation d'iodate de chrome.

N° 5. *Acide oxalique et bichromate de potasse.*

Lorsque dans une solution concentrée d'acide oxalique, on met du bichromate de potasse pulvérisé, la réaction commence de suite, la liqueur devient rougeâtre, puis *violette*, et il se dégage de l'oxygène avec élévation légère de température. Il se dépose beaucoup d'oxalate de potasse.

Si on ajoute de l'alcool, il se produit de l'éther oxalique qui se décèle facilement par son odeur agréable. La liqueur devient d'un beau *violet*.

Par une ébullition très-prolongée, elle devient *verte*.

L'ammoniaque produit dans la liqueur *violette* un précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif et donnant une solution très-limpide d'un *vert* pur. L'ammoniaque étant neutralisée par l'acide oxalique, la liqueur redevient *violette*. Le phénomène se passe ici comme avec le nitrate violet.

L'action de la potasse est identique à celle de l'ammoniaque.

Les chimistes ont décrit des oxalates doubles de chrome et d'alcali blancs ou rouges; ils ne parlent pas d'oxalates doubles verts, solubles.

Le passage de l'électricité donne un oxalate violet avec abondant dégagement de gaz aux deux pôles.

N° 6. *Acide acétique et bichromate de potasse.*

En présence de l'acide acétique l'alcool éprouve de grandes difficultés, même aidé de la chaleur, pour réduire l'acide chromique. La réaction demande plusieurs heures avant de se manifester. A la longue on obtient, quand on chauffe, une liqueur verdâtre. L'odeur acétique disparaît pour faire place à celle de l'éther acétique. L'ammoniaque transforme cette liqueur en un liquide d'un beau *vert*, sans formation de précipité. La potasse agit exactement comme l'ammoniaque.

Mais sous l'influence du *courant galvanique* la réaction est bien plus vive. Il se manifeste de suite un abondant dégagement de gaz au pôle négatif, tandis que la liqueur devient violette au pôle positif. Après douze heures tout le liquide est *violet ;* il sent l'éther acétique. La potasse et l'ammoniaque communiquent à ce liquide la couleur verte, sans formation de précipité.

Ainsi l'électricité donne le sel *violet*, tandis que l'alcool aidé de la chaleur donne le sel *vert*, qui ne tourne au violet ni par les alcalis, ni par le refroidissement. L'acétate chromique obtenu avec l'hydrate est *vert*.

N° 7. *Acide tartrique et bichromate de potasse.*

Si dans une solution très-concentrée d'acide tartrique on ajoute du bichromate de potasse pulvérisé, une réaction vive s'établit instantanément. Il se dégage de l'acide carbonique et la liqueur se colore en *violet*. Il se dépose beaucoup de bitartrate de potasse.

Par l'ébullition, la liqueur devient bleue; je n'ai jamais pu l'amener au *vert*. Une simple addition d'eau dans la liqueur bleue la ramène au violet.

Si on verse dans la liqueur violette de l'ammoniaque goutte à goutte, dès qu'il y en a une trace en excès, cette liqueur devient d'un très-beau *vert*. L'acide tartrique ramène la coloration violette. La potasse se comporte comme l'ammoniaque. Une fois la liqueur devenue *verte* par l'excès d'ammoniaque, l'ébullition la plus prolongée ne ramène pas la couleur *violette*. On peut même évaporer à siccité le sel *vert*. Il ne paraît donc pas se former la base ammoniaco-chromique qui donne des sels violets.

Mais alors le sel vert a pris une fixité relative plus grande, car l'addition d'acide tartrique n'amène plus instantanément la modification violette; elle revient cependant peu à peu en passant par le bleu.

Pour obtenir le sel violet solide, il suffit de séparer le bitartrate de potasse, de concentrer la liqueur et de l'abandonner ensuite sur l'acide sulfurique monohydraté.

La présence de l'alcool n'active pas la réaction, mais il se produit une odeur très-suave d'éther carbonique.

Par l'action de l'électricité on observe les mêmes phénomènes et en plus un abondant dégagement d'hydrogène au pôle négatif.

N° 8. *Acide citrique et bichromate de potasse.*

Une dissolution d'acide citrique ne réagit que lentement sur le bichromate de potasse, mais quand la réaction est commencée elle marche régulièrement, avec production d'acide

carbonique. Cependant, si dès l'abord on ajoute un peu d'alcool ou d'éther, la réaction est plus vive et il y a une faible élévation de température avec dégagement d'éther carbonique. La liqueur devient *violette*, puis *bleue* par la chaleur, pour redevenir violette par le refroidissement.

L'ammoniaque ne donne ici qu'une teinte verdâtre, mais la potasse donne un liquide d'un beau *vert*. Celle-ci neutralisée le liquide revient au *violet*.

La dissolution d'acide citrique et de bichromate qui a été traversée pendant soixante heures par un courant *électrique* est devenue complétement violette. Si on la chauffe elle ne change pas de couleur. Après dessiccation le résidu est *vert*.

N° 9. *Tannin et bichromate de potasse.*

Quand on projette du tannin dans une dissolution concentrée de bichromate de potasse, la liqueur change immédiatement de couleur avec production d'un abondant précipité brun-marron.

Si, au lieu d'employer une dissolution, on fait un magma de tannin et de bichromate et si on abandonne le tout pendant douze heures, un sel jaune a grimpé et cristallisé sous forme de fines aiguilles d'un jaune de soufre. C'est du chromate neutre de potasse. La masse a bruni et est devenue complétement insoluble dans l'eau.

N° 10. *Acide benzoïque et bichromate de potasse.*

En ajoutant de l'alcool dans une dissolution d'acide benzoïque et de bichromate de potasse la réaction est très-lente; après quelques jours il s'est formé un précipité *vert*, soluble dans la potasse. Mais si au lieu d'abandonner le mélange à lui-même, on le fait traverser par un courant *électrique*, il se dégage de l'hydrogène, aucun dégagement sensible ne se manifeste au pôle positif. Après vingt-quatre heures tout le liquide est devenu *verdâtre;* la potasse amène la couleur *verte* pure. L'ammoniaque donne un précipité insoluble dans un excès de réactif.

Il reste à rechercher quels sont les corps qui prennent naissance quand, sous l'influence du courant électrique, il se dégage de l'hydrogène seulement, ce qui a lieu si les dissolutions contiennent de l'acide tartrique ou de l'acide benzoïque.

Méthode physique propre à déterminer les groupements moléculaires qui sont décomposés par le courant. Application à la recherche des hydrates en dissolution dans l'eau;

Par M. Edme Bourgoin.

Cette méthode repose sur le principe suivant que j'ai démontré expérimentalement : l'eau n'est pas décomposée par le courant.

Si l'eau n'est qu'un milieu très-mobile au sein duquel s'effectue la réaction; en d'autres termes, si le corps qu'elle tient en dissolution (acide, alcali, sel, hydrate, etc.) subit seul la décomposition, on conçoit qu'il soit possible de préciser cette dernière et par suite de déterminer le groupement moléculaire qui se détruit.

Pour arriver à ce résultat, il convient d'opérer dans deux compartiments égaux communiquant par une ouverture suffisante pour laisser passer le courant, mais assez petite cependant pour rendre impossible le mélange des deux liquides. On recueille, suivant chaque cas, les gaz qui se dégagent à l'un ou l'autre pôle; on note la température et la pression. A la fin de l'expérience, on isole les deux compartiments et l'on soumet séparément à l'analyse les liquides qu'ils contiennent. On possède ainsi toutes les données nécessaires pour résoudre le problème posé plus haut.

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

I. *Acide sulfurique.*

Lorsque l'on acidule de l'eau avec de l'acide sulfurique,

l'acide se concentre au pôle positif et la décomposition porte exclusivement sur le groupement $SO^3 3HO$;

$$SO^3 3HO = (SO^3 + O^3) + \ldots H^3;$$

puis au pôle positif,

$$(SO^3 + O^3) + 3HO = SO^3 3HO + \ldots O^3.$$

On peut ici recueillir indifféremment soit l'oxygène, soit l'hydrogène. Ce résultat remarquable a été obtenu avec des solutions comprises entre

$$SO^3HO + 4Aq \quad \text{et} \quad SO^3HO + 250Aq.$$

Dans tous les cas, l'équation précédente se vérifie avec une rigueur absolue.

Ce fait inattendu donne lieu à plusieurs remarques importantes. Je me bornerai à la suivante.

On admet généralement trois acides sulfuriques

$$SO^3HO, \quad SO^3 2HO \quad \text{et} \quad SO^3 3HO.$$

Les deux premiers ont été obtenus à l'état cristallisé; le dernier, déduit plutôt que prouvé, ne repose jusqu'ici que sur un phénomène de contraction : l'expérience précédente légitime non-seulement son existence, mais démontre que c'est le seul groupement moléculaire qui puisse subsister au milieu d'une dissolution, car le courant n'agissant pas sur l'eau ne peut décomposer que les corps qui préexistent dans le liquide aqueux.

II. *Acide azotique.*

Comme dans le cas précédent, l'acide azotique en solution étendue se concentre au pôle positif. Au pôle négatif, il se dégage d'abord de l'hydrogène; puis ce gaz est successivement remplacé par des vapeurs nitreuses, du deutoxyde, du protoxyde d'azote et de l'azote; enfin le compartiment négatif finit par renfermer de l'azotate d'ammoniaque.

Malgré ces complications, en tenant compte de la concentration de l'acide au pôle positif, et en recueillant l'oxygène,

on prouve que le corps qui subit exclusivement la décomposition est

$$AzO^5 2H^2O^2.$$

III. *Potasse caustique.*

De l'eau rendue alcaline par de la potasse caustique constitue une solution qui donne lieu aux réactions suivantes :

$$KHO^2 = (KH) + \ldots O^2;$$

puis au pôle négatif,

$$(KH) + H^2O^2 = KHO^2 + H^2,$$

Ainsi, tandis que l'oxygène que l'on recueille au pôle positif provient exclusivement de l'alcali, l'hydrogène tire son origine de deux sources : d'une part, de la potasse décomposée ; d'autre part, de l'action du potassium sur l'eau, c'est-à-dire d'une réaction étrangère à l'action du courant.

IV. *Sulfate de potasse.*

Une solution aqueuse de sulfate de potassium, étendue ou concentrée, se décompose ainsi qu'il suit :

$$SKO^4 = (SO^3 + O) + \ldots K \text{ (1)}.$$

On a ensuite :
au pôle positif,

$$(SO^3 + O) + 3HO = SO^3 3HO;$$

au pôle négatif,

$$K + H^2O^2 = KHO^2 + H.$$

Il se présente ici une complication spéciale sur laquelle il convient d'insister, afin de se faire une idée exacte du phénomène. Voyons d'abord les résultats que l'on obtient quand on recueille une quantité notable de gaz :

---

(1) $H = 1$; $O = 8$; $S = 16$.

Solution neutre concentrée	compartiment positif. .	30cc
	— négatif. .	30cc
0.494(SHO^4), ayant exigé pour la saturation. . . .		388,5 div. de baryte
Le compartiment P a exigé à la fin de l'expérience.		353 div.
Gaz oxygène obtenu.		64cc,5
Température.		19°
Pression corrigée.		0,756

Ceci donne :
pour le poids de l'oxygène recueilli,

$$P = 0,0014298 \times 64,5 \frac{1}{1 + 0,00367 \times 19} \frac{0,756 - 0,0163}{0,76} = 0,0839;$$

pour le 1/4 de l'oxygène contenu dans de l'acide mis en liberté et par suite dans le sulfate décomposé,

$$\frac{0,494 \times 353 \times 8}{388,5 \times 49} = 0,0733.$$

On voit que le poids de l'oxygène recueilli est notablement plus grand que celui qui répond au sel électrolysé, en admettant pour la formule de ce dernier SKO^4. On pourrait croire d'après cela que l'eau a participé à la réaction pour son propre compte; mais il n'en est rien : une étude plus attentive du phénomène démontre qu'il faut chercher ailleurs la raison de cette différence.

En effet, au début, le sel est seul décomposé; mais par suite de cette décomposition même, la chaîne électrolytique s'établit en partie aux dépens de l'acide et de l'alcali mis en liberté; cette nouvelle action, d'autant plus faible que l'on se rapproche davantage du début de l'expérience, devient négligeable si l'on se contente de recueillir une petite quantité de gaz comme on peut le voir ci-après :

Solution saline neutre	compartiment P.	30cc
	— N.	30cc
Gaz oxygène.		16cc,9
Température.		19°,5
Pression corrigée.		0,757

A la fin de l'expérience, le compartiment P devenu acide a exigé pour la saturation 105 div. de baryte. On a donc :

pour le poids de l'oxygène recueilli,

$$P = 0{,}0014298 \times 16{,}9 \frac{1}{1 + 0{,}00367 \times 19{,}5} \frac{0{,}757 - 0{,}0166}{0.76} = 0{,}0219;$$

pour le 1/4 de l'oxygène contenu dans le sel décomposé,

$$\frac{0{,}494 \times 105 \times 8}{388{,}5 \times 49} = 0{,}0218.$$

En résumé, le sel anhydre est seul décomposé au début de l'expérience, puis l'acide et l'alcali mis en liberté entrent en réaction pour leur propre compte : l'eau n'est pas décomposée, même lorsque la solution est devenue acide au pôle positif.

C'est peut-être ici le lieu de rappeler que de l'eau additionnée d'eau oxygénée donne, d'après M. A. Baudrimont, volumes égaux d'oxygène et d'hydrogène; ce qui prouve que, comme dans les cas précédents, le protoxyde d'hydrogène est un milieu neutre qui ne participe pas à la décomposition électrolytique.

V. *Sulfate de soude.*

Il était intéressant de soumettre le sulfate de soude à une étude analogue à la précédente. A quel état ce sel existe-t-il dans les solutions sursaturées? On admet généralement, depuis les travaux de Lœwel, que cette dernière consiste en un hydrate à 7 équivalents d'eau, par la raison que ce composé se dépose à une basse température, mais cette preuve est évidemment insuffisante; aussi cette conclusion n'a t-elle pas été adoptée par tous les chimistes.

L'expérience m'a démontré que le sulfate de soude, même en dissolution sursaturée, se décompose exactement de la même manière que le sulfate de potassium. En voici la preuve :

Solution sursaturée	compartiment P.	$29^{cc},6$
	— N.	$29^{cc},6$
Oxygène recueilli.		$44^{cc},7$
Température.		$19^{o},5$
Pression corrigée.		0,756

Après l'expérience, le compartiment positif devenu acide a exigé 264 div. de baryte.

On déduit de là :

pour le poids de l'oxygène recueilli,

$$P = 0{,}0014298 \times 44^c7 \times \frac{1}{1 + 0{,}00367 \times 19.5} \frac{0{,}756 - 0{,}0166}{0{,}76} = 0{,}058;$$

pour le 1/4 de l'oxygène contenu dans le sel décomposé,

$$\frac{0{,}494 \times 264 \times 8}{388{,}5 \times 49} = 0{,}055.$$

Les quantités (0,058 et 0,055) ne sont pas rigoureusement égales, mais la différence tient à la cause qui a été développée au sujet du sulfate de potasse.

En résumé, une dissolution étendue, concentrée ou sursaturée de sulfate de soude se décompose ainsi qu'il suit :

$$SNaO^4 = (SO^3 + O) + \dots Na;$$

au pôle positif,

$$SO^3 + O) + 3HO = SO^3 3HO + \dots O;$$

au pôle négatif,

$$Na + H^2O^2 = NaHO^2 + \dots H.$$

Si j'osais tirer une conclusion de cette expérience, je dirais que les hydrates du sulfate de soude ne prennent naissance dans une dissolution sursaturée ou non qu'au moment même de la cristallisation ; autrement il faudrait admettre que la première action du courant a pour effet de décomposer l'hydrate en eau et en sel anhydre, celui-ci seul subissant ensuite la décomposition électrolytique.

La méthode que je viens d'exposer est générale : elle permet de définir rigoureusement les groupements moléculaires qui sont décomposés par le courant. On voit d'autre part tout le parti que l'on peut en tirer pour déterminer la nature des corps qui préexistent dans les dissolutions, conséquence d'autant plus importante que la science jusqu'à présent ne possédait aucun procédé pour aborder la solution de ce difficile problème.

Présence du manganèse dans le lait et dans le sang;

Par le professeur Egidius POLLACCI (1).

Depuis l'année dernière, j'ai analysé plusieurs variétés de sang humain, différentes entre elles par le sexe, par l'âge, par le tempérament, par la santé des individus, et j'ai trouvé constamment dans tous ces échantillons, une certaine quantité de manganèse; aussi je puis, en pleine connaissance de cause, assurer que *le manganèse est un des éléments essentiels du sang*. Mais si le manganèse se trouve, par une loi physiologique, dans le sang s'il est réellement un de ses facteurs indispensables, il s'ensuit nécessairement que ce même métal devra se retrouver dans le lait. Et en vérité, le sang des enfants, dans les premiers mois de leur existence, ne tire-t-il pas son origine uniquement du lait? Donc le lait doit nécessairement contenir du manganèse.

Une pareille déduction devait pourtant être confirmée par l'expérience; j'ai analysé dans ce but 30 échantillons de lait de diverses qualités, dont 19 de femme, 4 de vache, 4 de chèvre et 3 d'ânesse, et partout la présence du manganèse s'est constamment et bien nettement manifestée.

J'ajouterai même que *le lait contient ce métal dans de plus grandes proportions que le sang;* je n'ai fait jusqu'ici aucune détermination de quantité, mais les phénomènes obtenus d'un poids donné de lait ont toujours été plus intenses que ceux que l'on a observés avec une quantité de sang d'un poids égal. D'où

(1) La priorité de la découverte du manganèse dans le lait, ne saurait être attribuée à M. Pollacci ; elle se trouve signalée dans divers ouvrages et notamment dans l'ouvrage de MM. Bouchardat et Quévenne : *le Lait*, in-8°, Paris, 1857, 2e fascicule, page 39; dans Nogier, *De l'alimentation de la première enfance*, th. de Paris, 1857, p. 8; Maurel, *Du lait en général*, th. Paris 1858, p. 8; Soudan, *De l'allaitement* et de sa durée, th. Paris 1859, p. 12, et dans mon *Traité complet d'accouchements*. Paris 1867, p. 694. Nous devons ajouter, cependant, que nous n'avons trouvé nulle part la description du procédé à l'aide duquel on peut constater la présence du manganèse dans le lait. Dr JOULIN.

l'on pourrait inférer aussi que *la quantité de manganèse ne se trouve pas dans les deux liquides en relation avec celle du fer*; car tandis que le lait est, par rapport au sang, très-pauvre de fer, il contiendrait au contraire une plus grande quantité de manganèse que le sang.

Par la présente note, je désire principalement fixer la date des recherches et des études que j'ai entreprises et que je développerai plus tard, et hâter la publication de faits qui ont, je crois, la plus haute importance, surtout pour la physiologie animale et pour la thérapeutique.

Voici la méthode que j'emploie pour la recherche du manganèse dans le lait : Dans une capsule de porcelaine, je mets 300 grammes de lait, et après avoir fait évaporer au point de le réduire en une espèce de bouillie consistante, je projette celle-ci par petites portions dans un creuset de platine incandescent. La matière se carbonise, développe des vapeurs qui, d'ordinaire, s'enflamment. J'ôte, peu à peu, le charbon du creuset en y jetant au fur et à mesure une nouvelle quantité de matière pâteuse, et je continue ainsi jusqu'à ce que la quantité de lait que j'ai soumise à cette opération soit entièrement réduite à l'état de charbon. Ayant ensuite trituré le charbon que j'ai obtenu, je le remets dans le creuset et je procède à la calcination pour convertir toute la matière en cendre. Une fois assuré que la combustion de la substance charbonneuse est complète, j'écarte le creuset du feu et le laisse refroidir; puis je jette les cendres dans un petit mortier de cristal ou de porcelaine; j'ajoute de l'eau distillée, je triture un instant le tout, afin que la poudre cède d'autant mieux les principes solubles; je retire le petit pilon du mortier que je lave avec de l'eau distillée pour en détacher les matières adhérentes; puis je mets de côté la substance et la laisse reposer. Après 3 ou 4 heures, je sépare par décantation le liquide, qui déjà s'est clarifié, des matières qui ont résisté à la solution et qui sont restées au fond du vase, de manière à ce que la partie liquide n'entraîne pas avec elle quelque portion de la matière rejetée au fond du récipient, et qui contient le métal que l'on recherche. J'ajoute encore au résidu de l'eau distillée, en répétant successivement la décantation, et je continue ainsi jusqu'à ce que les eaux de

lavage cessent de contenir des chlorures, ou bien jusqu'à ce qu'elles cessent de se troubler par l'addition de quelques gouttes de nitrate d'argent. Trois ou quatre décantations suffisent d'ordinaire pour éliminer des cendres tous les principes solubles, sans en exclure les chlorures.

Cela fait, je traite le résidu par une petite dose d'acide nitrique très-pur, et j'introduis le liquide dans un tube d'essai, en verre, d'une certaine longueur et d'une largeur proportionnée, ayant soin de laver le petit mortier avec quelques gouttes de ce même acide, et de réunir ensuite la liqueur à celle qui déjà se trouve dans le tube.

Cette liqueur est évaporée ensuite au moyen d'une lampe à alcool jusqu'à siccité, puis on calcine le résidu de l'évaporation en chauffant le tube au rouge. Dès que les vapeurs nitreuses ont cessé de se dégager, on souffle dans l'intérieur du tube au moyen d'un chalumeau de verre, bien propre et bien sec, afin d'en expulser les derniers restes des vapeurs et on laisse refroidir.

L'évaporation et la calcination qui s'opèrent dans le tube réclament d'ailleurs une certaine adresse. Il est bon, par exemple, de ne remplir qu'environ le quart de la capacité du tube, de l'incliner plutôt que de le maintenir dans une position verticale, et de le retourner sur la flamme. Il est prudent de placer la lampe dans une capsule en porcelaine, et d'opérer au-dessus de celle-ci, afin de ne rien perdre dans le cas où le tube viendrait à se casser.

Pour cela on verse dans le tube, contenant la matière déjà calcinée et refroidie, un peu d'acide nitrique étendu, puis on chauffe jusqu'à ébullition du liquide pendant une minute environ; on éloigne un instant le tube de la flamme, on y projette une petite quantité de bioxyde de plomb, puis on fait bouillir encore pendant une minute environ. L'oxyde de plomb excédant ne tarde pas à se déposer au fond du tube, laissant à sa surface un liquide de couleur rouge pourpre, plus ou moins intense, couleur qui est due à l'acide permanganique.

Si le tube se brisait pendant la calcination, il faudrait piler dans un petit mortier de cristal ou de porcelaine les éclats du tube, jeter ensuite la matière pilée dans une capsule bien

propre, la faire bouillir de nouveau pendant environ une minute avec de l'acide nitrique étendu et ajouter l'oxyde de plomb comme on vient de l'indiquer.

La même méthode analytique que nous avons employée pour le lait est applicable à la recherche du manganèse dans le sang. On observe cependant que le sang, à la première impression de la chaleur, se boursoufle; aussi faut-il que son évaporation s'effectue dans des capsules relativement grandes. Les cendres du sang éprouvent en outre, dans les dernières périodes de la calcination, une espèce de demi-fusion qui s'oppose un peu à la complète combustion de l'élément charbonneux. Pour obvier à ce petit inconvénient, j'écarte du feu le creuset dans lequel je verse de l'eau distillée pour dissoudre la plus grande partie des sels solubles; je laisse reposer, puis je décante et je complète enfin la calcination de la matière qui ne s'est pas dissoute.

Le poids de 300 grammes de sang frais donne la réaction du manganèse d'une manière assez marquée, mais qui peut être rendue plus évidente en portant la quantité du sang à 4 ou 500 grammes.

Le lait, même à une dose inférieure à 300 grammes, offre le caractère du manganèse très-marqué; et quand il est de bonne qualité, c'est-à-dire riche en principes nutritifs, 100 ou 120 grammes sont suffisants.

On opère, du reste, sur le sang comme sur le lait.

Je n'ai pas besoin d'insister sur les motifs qui rendent nécessaires la calcination, les lavages, et les deux traitements par l'acide nitrique.

Le professeur Henri Purgotti (1), au lieu d'acide azotique, propose de se servir dans cet essai d'acide sulfurique concentré. Je ne conseille pas cependant d'abandonner l'acide nitrique, car avec l'acide sulfurique il se produit ordinairement beaucoup de sulfate calcique pouvant faire éclater les parois du tube dans lequel on fait l'expérience. Mais, dans les cas où les substances sur lesquelles on opère ne sont pas riches de composés calcaires, je conviens, avec M. Purgotti, que l'acide sulfurique a des avantages sur l'acide nitrique.

(1) Fils de l'illustre Sébastien Purgotti qui a si bien mérité des sciences

Du reste, la méthode analytique dont je me suis servi dans mes recherches est susceptible de recevoir des perfectionnements; toutefois même en la prenant telle qu'elle est, elle résout fort bien la question en *démontrant de la manière la plus positive la présence constante du manganèse dans le lait et dans le sang.*

Le fait fondamental de l'existence du manganèse, comme élément physiologique des deux liquides précités, une fois établi, j'ai eu soin de rechercher si d'autres avant moi avaient étudié une pareille question. Les recherches que j'ai faites à ce sujet ne m'ont donné qu'un résultat négatif; c'est-à-dire qu'aucun des traités sur la matière, aucun des journaux les plus accrédités ne parle ni de l'existence du manganèse dans le lait ni de recherches faites pour l'y trouver. Aussi je crois être le premier qui ai, non-seulement découvert la présence de ce métal dans le lait, mais qui ai prouvé aussi qu'il est un de ses éléments constitutifs.

Quant au sang, la question n'est sans doute pas nouvelle. Depuis l'année 1847 Millon a signalé la présence du manganèse dans le liquide, le regardant comme un de ses principes constitutifs. L'opinion de Millon fut partagée par Hannon, par Burin de Buisson et par d'autres; mais la plus grande partie des savants, parmi lesquels il faut compter Bernard, Robin et Verdeil, crurent ne devoir pas accepter les nouvelles doctrines. Successivemens les travaux de Denis, de Melsens et surtout de Glenard, rejetèrent tout à fait les résultats obtenus par Millon, faisant valoir, et généralement accepter en principe, que le manganése n'était dans le sang qu'un élément *purement* accidentel.

Enfin mes recherches exécutées avec une méthode perfectionnée et très sensible, et constamment couronnées de succès, ont démontré que le manganése n'est pas un élément accidentel du sang: mais bien une de ses parties constitutives essentielles. Ces résultats contradictoires n'ont eu d'autre cause que l'insuffisance des procédés analytiques adoptés jusqu'ici. Que l'on s'en tienne exactement à la méthode que je viens de décrire, et toute controverse cessera.

Nouvelles études sur les raisins, leurs produits, et la vinification;

Par M. Le Canu.

(Extrait, par l'auteur) (1).

Dans le pays basque, et particulièrement dans le canton de Baïgorry, que ses mines de fer carbonaté ont depuis longtemps signalé à l'attention des géologues et des minéralogistes, la très-grande majorité, sinon la totalité des vignobles, au lieu de renfermer, comme dans la Bourgogne, l'Orléanais, le Bordelais, etc., un cépage unique, renferme plusieurs sortes de cépages.

Les ceps y sont cultivés en hautain, c'est-à-dire qu'ils atteignent une hauteur d'environ 1^{m},50. Plantés d'ailleurs en lignes, tantôt isolés, tantôt deux à deux, et généralement à 2 mètres de distance, un hectare en contiendrait 2,500 dans le premier cas, 5,000 dans le second, si les besoins de l'exploitation ne faisaient laisser libre une portion du terrain.

Dans la belle saison, de longues branches dépouillées de feuilles y servent de soutiens aux sarments, les maintiennent dans une direction horizontale à l'aide de liens en osier, et les reliant les uns aux autres, forment une succession de carrés enguirlandés de 2 mètres de côté.

Les vignes dont les produits ont fait, en 1867, le sujet d'un premier travail, (inséré dans ce recueil), et le font de celui-ci, renfermaient, au moment où la mort de mon excellent beau-père, M. Labarraque (l'auteur de si belles applications des hypochlorites, ou chlorures d'oxydes, à l'hygiène et à la médecine), m'a mis dans l'obligation de m'en occuper, et renferment encore les douze espèces ou variétés ci-après nommées; mais quatre d'entre elles, le Churi-Cerratia, l'Achéria, le Bordelesa et le Camalaua y dominent. Viennent ensuite le Crochenta, l'Izkiriota, le Picapota, le Mancinga et l'Erré-Machaua. Le Claveria, l'Erlé-Mahatxa et l'Espagnola y sont rares.

(1) Paris, librairie agricole de la Maison rustique, rue Jacob, 26.

Pendant des années, envahies par l'oïdium, privées de soins, à vrai dire abandonnées, elles n'avaient absolument rien produit; *pas un grain sain de raisin.*

Des 36,000 pieds que leur attribue un procès-verbal d'arpentage de 1837, 18,000 au moins étaient morts, ou avaient été arrachés.

Au printemps, les survivants revêtaient, comme en signe de deuil, quelques feuilles flétries dès leur naissance, et à leurs sarments marbrés de taches noires, venaient plus tard se suspendre de maigres grappillons à grains d'un brun noirâtre, durs, fendillés, et sans suc.

Grâce à de fréquents soufrages, partout où le désastre n'était pas irréparable, ces vignes se sont reprises à la vie.

Peu à peu les vides s'y sont comblés, par la mise en terre de provignes et de très-vieux ceps.

Sur les points dénudés, les plus fins cépages du pays, le Pinot noir de Bourgogne, les Karmenet franc et sauvignon, le Meurlot et le Malbeck du Bordelais ont implanté de vigoureuses racines.

Peu d'années suffiront à remplacer, par de jeunes vignes, les vieilles si regrettablement détruites.

Dans mon premier travail, j'avais déterminé la quantité de sucre que contiennent les moûts de raisins de mes vieilles vignes, en vue de me renseigner sur la richesse en alcool des vins qu'ils seraient susceptibles de fournir, et de me guider dans le choix des cépages qu'il me faudrait multiplier.

Dans celui-ci, j'ai commencé par étudier, aux mêmes points de vue, les moûts des trois cépages échappés à mes précédentes investigations, à savoir : ceux de l'Espagnola, du Claveria, de l'Erlé-Mahatxa; en second lieu j'ai recherché s'il y aurait avantage, pour les produits, à récolter et à traiter séparément mes raisins blancs et mes raisins noirs; les raisins blancs et noirs de chacune des vignes composant le vignoble. J'y traiterai, en dernier lieu, des opérationsqui ont eu pour résultat d'amener les moûts à l'état de vin.

D'après mes expériences de 1867, et celles de cette année, les densisés moyennes des moûts ont été les suivantes : pour l'Izkiriota, 12,9 Baumé; l'Erré-Machaua, 12,4; l'Espagnala, 12,2;

le Mancinga, 11,4; le Churi-Cerratia, 10,8; le Crochenta, 10,7; l'Achéria, 10,5; le Bordelesa, 10,5; le Claveria, 10,4; l'Erlé-Mahatxa, 10,2; le Camalaua, 9,9; le Picapota, 8,6.

En 1865, l'ensemble des moûts de raisins blancs avait marqué 12°,5 à l'aréomètre, 109,5 au densimètre, à + 16°; L'ensemble des moûts de raisins noirs 12° à l'aréomètre, et 109 au densimètre, à + 15°. En 1866, l'ensemble des moûts de raisins blancs et noirs de mes trois vignes a marqué à l'aréomètre 10,7 pour la 1re; 10,5 pour la 2e; et 10,2 pour la 3e.

Ces résultats m'eussent autorisé, par leur similitude, à récolter et à traiter conjointement, pour en confectionner des vins rouges, mes raisins de toutes couleurs et de toutes provenances, sous réserve des questions de bouquet et de goût.

Aussi, quand j'ai fait récolter, puis écraser à part, tout ou partie des raisins blancs, ç'a été dans l'intention de prévenir plus sûrement la coloration en rose des vins blancs par les enveloppes des raisins noirs, aptes aussi à fournir des vins blancs, à la condition de ne pas laisser le moût fermenter sur les enveloppes; surtout, afin d'obtenir des vins rouges plus riches en couleur.

Nous allons maintenant suivre les moûts des anciens cépages, depuis le moment où les enveloppes qui les emprisonnaient auront été déchirées, jusqu'à celui où la fermentation les aura convertis en vins rouges.

Mais, tout d'abord, indiquons sommairement les principales conditions des expériences.

Les vendanges ont été faites aux époques de la parfaite maturité des raisins, les 3, 5, 6 et 11 octobre en 1867; les 24, 25, 26 et 27 septembre en 1868; les 2, 3, 4 et 5 octobre en 1869, par un beau temps, et sans interruption, si ce n'est du 6 au 11 octobre 1867, par suite de pluie.

Chaque fois, les grappes ont été rapidement portées de la vigne dans des pressoirs en pierres, écrasées à pieds nus, débarrassées des rafles au moyen de râteaux en bois à dents longues et très-espacées, suivant des habitudes trop invétérées, j'oserai dire trop justifiées, pour n'être pas respectées, et leurs produits, placés dans des cuves en bois de 36 à 45 hectolitres de capacité,

que l'on chargeait jusqu'à 0m,45 de leurs ouvertures supérieures.

Comme en 1867, j'ai fait usage de diaphragmes en bois, percés de trous, reposant sur les matières encuvées, et assujettis de manière à résister à la pression née de la dilatation du liquide par la chaleur, du soulèvement des solides par les gaz; et, pour couvrir les cuves, de toiles à tissu serré, surmontées de couvercles en bois.

En 1867, la cuvaison avait duré du 5 au 15 octobre, dans l'une des cuves; du 6 au 18 octobre, dans l'autre. Dans celle-là, le moût marquait 10°,9 le 5; 9°,9 le 7; 5°,2 le 9; 1°,0 le 11. Dans celle-ci, le moût marquait 10°,6 le 6; 9°,4 le 9; 7°,9 le 12; 1°,5 le 15.

Les cuvaisons ont duré du 27 septembre au 4 octobre, et du 27 septembre au 7 octobre, en 1868; du 2 au 8 octobre, et du 5 au 12 octobre, en 1869.

Le moût a marqué 11° à l'aréomètre, le 24 septembre, et 0°,5 le 4 octobre, dans la 1re des cuvées de 1868; 11°,2 le 27 septembre, et 1°,2 le 7 octobre, dans la 2e cuvée de 1869. Dans la 1re des cuvées de 1869, l'aréomètre a marqué 11°,5; 8°,7; 4°,8, et 0°,5 les 2, 6, 7 et 8 octobre; et dans la 2e des cuvées de 1869, 11°,2; 9°,5; 6°,9; 3°,6, 1°,1 les 5, 7, 8, 9 et 12 octobre.

En résumé, les cuvaisons ont duré 11 jours pour l'une, et 13 jours pour l'autre des cuvées de 1867; 11 jours pour les deux cuvées de 1868, et 6 jours pour l'une, 7 jours pour l'autre des cuvées de 1869.

Les températures de la cuverie et des cuvées avaient offert des écarts maximum de 12°, durant les cuvaisons de 1868; et de 15°, durant les cuvaisons de 1869.

Il est à remarquer: que les densités sus-indiquées appartenaient aux couches supérieures des liquides; celles de leurs couches inférieures ont constamment été plus considérables.

L'agitation produite par le passage du gaz au travers de la masse, voire le foulage, sont restés impuissants à rétablir l'équilibre.

Pour se rendre raison de ces différences, il suffit de se rappeler : que les principaux éléments de fermentation, appelés dans les couches supérieures du liquide, par leur moindre pe-

santeur spécifique, ou par le gaz qui les soulevaient, faisaient partie des chapeaux formés au-dessous des diaphragmes.

Nous avons dit qu'en 1867, le décuvage s'était fait 3 ou 4 jours après que les densités des couches supérieures du liquide s'étaient abaissées à 1°,0 Baumé, dans l'une des cuvées; et à 1°,5 dans l'autre; qu'au contraire, en 1868 et 1869, on avait décuvé au moment où ces couches marquaient 0°,5 Baumé dans la 1re, et 1°,2 dans la 2e cuvée de 1868; 0°,5 B. dans la 1re, et 1°,1 dans la 2e de 1869.

Ces différences, dans les conditions essentielles de l'opération, en ont entraîné de très-notables dans la manière d'être de ses produits.

Dans les tonneaux où ils ont été placés au sortir des cuves, les vins de goutte de 1867 n'ont manifesté aucun signe marqué de fermentation; à peine quelques bulles, plus de bruissement.

Leur densité n'a pas diminué, leur richesse en alcool n'a pas augmenté d'une manière sensible.

La fermentation, la production de l'alcool et de l'acide carbonique aux dépens du sucre, s'étaient, à vrai dire, complétées à l'intérieur des cuves.

Bien différemment se sont comportés les vins de goutte de 1868 et de 1869.

Certains, durant un mois et plus, ont laissé des bulles venir crever à leur surface, un léger bruissement se faire entendre à l'oreille appliquée contre les trous de bonde; sont allés diminuant de densité, augmentant en richesse alcoolique.

En définitive, ce n'a été qu'après qu'ils étaient restés : en 1868, 11 jours dans la cuve n° 1, et 23 jours dans les tonneaux, en tout 34 jours; 11 jours dans la cuve n° 2, et 25 dans les tonneaux, ensemble 36 jours; en 1869, 6 jours dans la cuve n° 1, 18 jours dans les tonneaux, ensemble 24 jours; 7 jours dans la cuve, n° 2 et 14 jours dans les tonneaux, en tout 21 jours, qu'on a pu considérer la fermentation, sinon comme entièrement terminée, du moins comme assez avancée, pour permettre, avec le remplissage sous bois des tonneaux, le remplacement des toiles obturatrices par des bondes posées sur les ouvertures, sans y être encore fortement engagées.

Mes fermentations se sont toujours nettement prononcées, sans le secours de moût ou de vin chaud, etc.; elles n'ont, dans aucun cas, éprouvé de ces temps d'arrêt qui font le désespoir du vigneron, et, pour les ranimer, l'obligent à réchauffer les cuvées, au risque de produire un effet contraire à celui voulu, par une trop forte chaleur qui annihile l'action des ferments; parfois même à transvaser marc et moût d'une cuve dans une autre, etc.

Les vins de presse, et, au sortir des cuves, les vins de goutte correspondant de 1867, ont très-sensiblement offert les mêmes densités et les mêmes proportions d'alcool.

Au contraire, les vins de presse de 1868 et de 1869, étaient notablement moins denses et plus chargés d'alcool que les vins de goutte sortant des cuves, qui leur étaient comparables.

Il en devait être ainsi, du moment où, dans les cuves, les vins de goutte de 1867 avaient seuls subi une fermentation complète, et où les vins de presse de 1868 et 1869, épanchés en dernier, représentaient les couches supérieures du liquide vineux. celles dont le contact des matières du chapeau avait le plus avancé une transformation appelée à s'achever sous la presse.

Comparés à leurs analogues de 1867, au point de vue de l'odeur et de la saveur, les vins de 1868 et de 1869 *leur étaient de beaucoup supérieurs*. Plus de bouquet, plus de finesse de goût.

La fermentation complémentaire accomplie à l'intérieur des tonneaux, celle surtout qu'on pourrait appeler insensible, parce qu'elle n'est guère trahie que par l'augmentation de la proportion de l'alcool, avait, sous ce double rapport, exercé une influence singulièrement favorable.

(*La suite au prochain numéro.*

Expériences et observations sur la conservation de quelques produits altérables, à l'aide du papier d'étain;

Par M. Ernest BAUDRIMONT.

Il y a déjà bien des années que l'on utilise l'étain réduit en feuilles très-minces pour préserver un grand nombre de sub-

stances de l'action de l'air et de l'humidité. Le papier de ce métal est essentiellement hydrofuge; aussi, lorsqu'on le colle sur des murailles humides, il protége les tentures de papier peint qu'on y applique ensuite; de là l'usage qu'on en fait pour tapisser l'intérieur des boîtes et tiroirs, dans lesquels on conserve les feuilles et les fleurs sèches médicamenteuses. Depuis bien longtemps, on en entoure le chocolat pour empêcher la matière grasse que celui-ci contient de salir le papier ordinaire dont on lui fait une deuxième enveloppe; c'est pour cette même raison qu'il sert à contenir le beurre de cacao lui-même.

Le papier d'étain est encore usité comme enveloppe d'un certain nombre de produits alimentaires, tels que le saucisson de Lyon, les nougats de Montélimart, quelques fromages superfins, etc. On en a doublé des tabatières et des sacs pour y conserver le tabac à priser dans toute sa fraîcheur. On l'utilise de la même manière pour la conservation des pains d'opium récemment préparés; car, de même qu'il s'oppose à la pénétration de l'humidité extérieure, de même aussi il fait obstacle à l'évaporation de l'eau qu'il recouvre. — Étant inattaquable à froid par l'acide sulfurique, on n'a pas craint d'y renfermer le bisulfate de soude qui sert à la préparation de l'eau de Seltz artificielle dans l'appareil Briet. — Enfin, par son opacité, le papier d'étain arrête les rayons lumineux qui pourraient altérer un grand nombre de produits végétaux médicamenteux, lorsqu'on prend le soin d'en garnir l'intérieur des bocaux où on les conserve.

Malgré la connaissance de tous ces faits, on peut dire que les applications des feuilles d'étain à la conservation des matières altérables sont encore assez restreintes, et l'on doit affirmer qu'on pourra dans l'avenir en rendre l'usage beaucoup plus général. Il faut encore remarquer qu'aucune expérience précise n'a été tentée jusqu'ici pour apprécier d'une manière scientifique le degré d'imperméabilité des feuilles d'étain. Depuis longtemps nous avions entrepris quelques recherches dans le but de suppléer à ces oublis; nous allons les rapporter ici.

Il y a déjà plusieurs années, nous avions observé que le beurre de cacao, qui rancit avec une si grande facilité, même dans les flacons où on l'a coulé, lorsqu'on les ouvre de temps en

temps pour en faire usage, n'offrait pas les mêmes caractères d'altération quand, moulé en tablettes, il était enveloppé d'une feuille d'étain. — Ce fait, rendu bien authentique par des expériences variées, ne pouvant être expliqué que par l'imperméabilité du papier d'étain pour l'air atmosphérique, devint le point de départ de quelques tentatives du même genre qui furent couronnées de succès. C'est ainsi qu'un morceau de chaux bien vive fut entouré d'une double feuille d'étain, puis abandonné à l'air du laboratoire, comparativement à un autre fragment du même morceau qui fut laissé nu à l'air libre. Tandis que ce dernier se délitait, celui que protégeait l'étain et qui pesait au début 92^{gr},2 (1er décembre 1867) ne gagna pas 3 décigrammes en un mois. — Placé ensuite pendant huit jours sous une cloche recouvrant un vase plein d'eau, il y gagna à peine 3 autres décigrammes. — Le même morceau, après toutes ces épreuves, pesait 94 grammes le 25 mars 1868. — Il avait donc augmenté seulement de 1^{gr},8 en quatre mois. Sorti à cette époque de son enveloppe métallique, il développa une forte chaleur au contact de l'eau et tomba ensuite en poussière.

Convaincu par cette expérience de l'efficacité du papier d'étain pour préserver les corps du contact de l'air et de l'humidité, je pus constater par expérience que les produits les plus altérables pouvaient être heureusement protégés par ce moyen. C'est ainsi que des fragments si déliquescents de chlorure de calcium et de foie de soufre, que des cristaux si efflorescents de carbonate et de sulfate de soude, se conservèrent presque intacts dans l'étain en feuilles : à peine augmentèrent-ils ou diminuèrent-ils de quelques millièmes de leurs poids dans l'espace de plusieurs semaines. Mais voici d'autres expériences d'une application plus immédiate :

On sait que les citrons les plus récents et par conséquent les plus frais se dessèchent rapidement à l'air en y devenant durs comme du bois, ou bien ils s'y pourrissent en se couvrant de moisissures, lesquelles étendent bientôt leur ravage aux fruits qui en sont voisins. J'avais essayé d'éviter soit la dessiccation, soit les moisissures, en plaçant les citrons tantôt dans un vase clos, tantôt dans l'air sec, ou bien dans le sable, ou bien encore dans du son; mais aucun de ces moyens ne fut efficace.

Ainsi, par exemple, dans l'espace de vingt et un jours, les citrons avaient perdu en moyenne 17,33 pour 100 dans le sable et 17,13 pour 100 dans le son. Je cherchai alors à les conserver à l'aide de l'étain laminé. Pour cela, je fis usage de feuilles bien intactes, n'offrant aucune déchirure, et j'en recouvris un certain nombre de citrons en mettant les feuilles doubles et en les appuyant exactement sur les parois de ces fruits, de façon à ne laisser aucune fissure par laquelle l'évaporation pût avoir lieu. — Ils furent ensuite pesés séparément au début de l'expérience (3 décembre 1869) et je les pesai de nouveau de mois en mois jusqu'au 28 février de cette année. — Dès le 3 décembre, d'autres citrons pris exactement dans les mêmes conditions que les précédents furent pesés, puis abandonnés à l'air libre, sans aucune enveloppe protectrice et auprès des premiers.

Le 2 janvier dernier, je répétai ces expériences comparatives sur des citrons et sur des oranges. De plus, quelques-uns de ces fruits nus ou entourés d'étain furent, en outre, imbibés de collodion. Celui-ci, en se desséchant, laissa sur eux une membrane mince et résistante. Les pesées furent prises dès cette époque, puis répétées de mois en mois. Toutes ces recherches sont résumées dans le tableau suivant, où je ne donne que les moyennes d'un assez grand nombre d'observations, le tout calculé pour 100 parties.

	PERTE PAR ÉVAPORATION spontanée, calculée pour 100 parties, pour		
	1 MOIS.	2 MOIS.	3 MOIS.
Citrons nus	28,25	41,87	43'75
— recouverts de collodion	23,56	»	»
— — d'étain	»	1,58	3,16
— — d'étain et collodion	1,01	1,82	»
Oranges nues	19,47	25,76	»
— recouvertes de collodion	13,22	22,48	»
— — d'étain	2,37	4,99	»
— — d'étain et collodion	1,65	2,91	»

En dehors de ces chiffres, dont l'inspection ne laisse aucun doute sur la différence des résultats, suivant que les fruits sont exposés à l'air libre ou qu'ils sont abrités par l'étain laminé, voici les remarques que je crois devoir consigner ici :

1° Tous les fruits nus se sont desséchés sans entrer en putréfaction pendant la période hibernale qu'ils ont traversée. En deux mois, les citrons ont perdu 42 pour 100 de leur poids, tandis que les oranges n'ont diminué que de 26 pour 100 environ ;

2° Le collodion appliqué seul sur ces fruits les préserve bien faiblement contre les phénomènes d'évaporation de leur eau de végétation. En effet, dans l'espace de deux mois les citrons au collodion ont perdu 29 pour 100, et les oranges 22,5 pour 100. Aussi ces fruits, sortis de leur enveloppe, étaient-ils presque aussi durs que ceux qui avaient été exposés nus à l'air libre;

3° Le papier d'étain s'oppose presque complétement à la dessiccation : en deux mois, les citrons n'ont abandonné que 1,58 pour 100 d'eau, et 3,16 en trois mois. L'un d'eux n'a même perdu pendant ce long espace de temps que 0,92 pour 100 de son poids. Les oranges ont diminué de un peu plus de 5 pour 100 en deux mois. Cependant tous ces fruits, débarrassés de leur enveloppe métallique, étaient aussi frais, aussi intacts que le jour où ils y furent placés, et les personnes qui purent les voir à ce moment en furent agréablement étonnées.

Il en a été de même pour les fruits qui avaient été protégés par le double moyen de la lame d'étain et du collodion : la perte fut ici des plus faibles, pour les oranges comme pour les citrons, qui sortirent tous intacts de ces épreuves. Ils n'avaient perdu aucune de leurs qualités, sous le rapport de l'odeur et de la saveur.

Je dois dire, pour ne rien négliger, que deux citrons, sans doute imparfaitement protégés par leur coque métallique, se ramollirent au bout de deux mois, abandonnant une partie de leur suc et finissant par se gâter complétement.

De ces observations et expériences il résulte que l'étain en feuilles, par son imperméabilité, peut servir efficacement à protéger bien des produits contre les altérations qu'ils éprouvent de la part de l'air et de l'humidité, et qu'il peut s'opposer

d'une façon remarquable à la dessiccation lente et spontanée des fruits charnus, de manière à en permettre la conservation pendant un certain temps. J'ai donc l'espoir que la connaissance de ce petit travail pourra devenir utile à ceux qui tenteront de généraliser les applications que je viens d'indiquer ici.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Études chimiques sur le cuivre;

Par M. T. Sterry Hunt.

Les chimistes ont déjà remarqué les ressemblances qui existent entre le chlorure argentique et le chlorure cuivreux; tous les deux sont blancs, noircissant à la lumière, facilement fusibles, insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'ammoniaque et dans les chlorures alcalins. La solubilité du chlorure cuivreux dans ces derniers est cependant beaucoup plus grande que celle du chlorure argentique. Une solution saturée de sel marin retient, à 90 degrés C., à peu près 16,8 pour 100 de chlorure cuivreux, dont la moitié environ se dépose en refroidissant à 10 degrés; l'addition de l'eau en précipite davantage. Les solutions des chlorures calcique, magnésique, zincique, manganeux, cobaltique, ferreux et cuprique dissolvent également le chlorure cuivreux. La ressemblance entre l'argent et le cuivre s'étend aux oxydes; j'ai trouvé que l'oxyde cuivreux possède le pouvoir de décomposer les solutions de tous les chlorures mentionnés plus haut, sauf ceux de sodium et de calcium, avec séparation d'oxydes et formation de chlorure cuivreux. Dans le cas des chlorures de zinc et de manganèse, il se produit des oxychlorures insolubles de ces métaux qui sont encore à étudier. Les chlorures de magnésium et de fer m'ont donné des résultats que je crois nouveaux.

L'oxyde cuivreux employé dans les expériences suivantes a été préparé en chauffant doucement une solution de sulfate cuivrique mélangée de sucre de canne et d'un excès de soude

caustique. Le précipité rouge, qui se dépose lentement, a été lavé avec soin et desséché. Cet oxyde rouge se dissout dans une solution concentrée de chlorure de magnésium, même à froid, et plus facilement à 100 degrés C., avec séparation de magnésie hydratée et formation de chlorure cuivreux, qui se dissout dans l'excédant du chlorure terreux. En filtrant à chaud et lavant au moyen d'une solution concentrée de sel marin, on parvient à séparer la magnésie du liquide incolore duquel le fer précipite le cuivre métallique avec formation de chlorure ferreux. En effet,

$$Cu^2O + MgCl = Cu^2Cl + MgO.$$

Si l'on dissout presque à saturation de l'oxyde cuivreux dans du chlorure magnésique à chaud, et qu'on laisse ensuite refroidir la solution en contact avec la magnésie séparée, il se dépose un précipité orangé d'oxyde hydraté peut-être d'oxychlorure cuivreux, qui disparaît quand on chauffe le liquide, et reparaît de nouveau après refroidissement. Lorsque le chlorure cuivreux solide est mis a digérer avec de la magnésie et de l'eau, il se forme de l'oxyde cuivreux hydraté et du chlorure de magnésinm. Le chlorure double de cuivre et de magnésium est pourtant stable, même à froid, en présence de la magnésie hydratée, pourvu qu'il s'y trouve un excès notable dechlorure demagnésium. Unesolution filtrée d'oxyde cuivreux dans du chlorure de magnésium donne par dilution un précipité de chlorure cuivreux, coloré en jaune orangé par de l'oxyde cuivreux adhérent, ce qui paraît provenir de la réaction d'un peu de magnésie dissoute ou tenue en suspension dans le liquide concentré. Une solution de chlorure magnésique, de densité 1,23, peut retenir, à 12 degrés C., environ 7,10 pour 100 de chlorure cuivreux. Une solution de sulfate de magnésie mélangée de sel marin peut être employée à dissoudre l'oxyde cuivreux.

Le réaction entre le chlorure ferreux et l'oxyde cuivreux ne donne pas, comme on pourrait d'abord s'y attendre, du chlorure cuivreux et de l'oxyde ferreux; mais ce dernier passe à l'état d'oxyde ferrique, avec réduction partielle du cuivre à l'état métallique. Lorsqu'on chauffe une solution de chlorure ferreux

mélangée de sel marin, avec une quantité suffisante d'oxyde cuivreux, la totalité du fer se trouve précipitée à l'état d'oxyde ferrique, mélangé de cuivre métallique, et il reste du chlorure cuivreux en dissolution. Des expériences avec un excès de chlorure ferreux font voir qu'un tiers du cuivre est ainsi réduit. Cette réduction peut s'effectuer directement en ajoutant de l'oxyde ferreux hydraté, récemment précipité et encore suspendu dans le liquide, à une solution de chlorure cuivreux dans le sel marin. Il se forme alors, à l'aide d'une douce chaleur, du cuivre métallique et de l'oxyde ferrique. On obtient un résultat semblable en ajoutant un sel ferreux soluble à une solution non filtrée d'oxyde cuivreux dans du chlorure magnésique qui retient encore la magnésie hydratée suspendue. Celle-ci met en liberté 1 équivalent d'oxyde ferreux, qui réduit aussitôt le tiers du chlorure cuivreux et passe à l'état d'oxyde ferrique. On peut représenter la réaction entre le chlorure ferreux et l'oxyde cuivreux comme il suit :

1° $$Cu^2O + FeCl = Cu^2Cl + FeO,$$
2° $$Cu^2Cl + 3FeO = Cu^2 + FeCl + Fe^2O^3.$$

Et le résultat définitif est donné par l'équation suivante :

$$3Cu^2O + 2FeCl = 2Cu^2Cl + Cu^2 + Fe^2O^3.$$

L'oxyde ferreux réduit également le chlorure cuivrique, qu'il convertit en chlorure cuivreux :

$$2CuCl + 3FeO = Cu^2Cl + FeCl + Fe^2O^3.$$

Et il suffit d'une quantité plus grande d'oxyde ferreux pour réduire ensuite tout le cuivre à l'état métallique :

$$2CuCl + 6FeO = 2Fe^2O^3 + 2FeCl + Cu^2.$$

Si l'on ajoute, à une solution de chlorure cuivrique, de l'hydrate ferreux ou du carbonate ferreux récemment précipité, dans les proportions indiquées par la dernière équation, il suffit de chauffer doucement pour précipiter tout le cuivre métallique, mélangé d'oxyde ferrique, tandis qu'il reste du chlorure ferreux en dissolution. Le cuivre ainsi précipité possède une

couleur rouge très-vive, et recouvre souvent les parois du vase sous forme d'une couche miroitante. Il est facilement soluble dans une solution chaude de chlorure cuivrique, qui met ainsi en évidence le mélange d'oxyde ferrique.

Les réactions entre le chlorure ferreux et l'oxyde cuivrique ont été signalées par Meyer (*Berg. und Hut. Zeit.*, 1862, p. 182); mais elles paraissent avoir été peu étudiées. L'oxyde cuivrique, même après ignition, est attaqué par une solution de chlorure ferreux à froid:

$$3CuO + 2FeCl = Cu^2Cl + CuCl + Fe^2O^3.$$

L'insolubilité du chlorure cuivreux retarde beaucoup cette réaction; mais, en présence du sel marin et avec l'aide de la chaleur pour faciliter la dissolution du composé cuivreux, la réaction est rapide et complète. Si l'on a observé les proportions indiquées plus haut, tout le fer se précipite à l'état d'oxyde ferrique hydraté. La solution verdâtre ainsi obtenue dissout facilement une portion de cuivre métallique, et, s'il ne contient pas un grand excès de sel marin, laisse déposer du chlorure cuivreux par l'addition de l'eau ou même par refroidissement. En traitant cette solution par du carbonate calcique, à une température de 50 degrés C., il se précipite le tiers du cuivre à l'état de carbonate cuivrique verdâtre, laissant une solution incolore de chlorure cuivreux. Si l'on fait digérer une solution de chlorure ferreux et de sel marin avec un excès considérable d'oxyde cuivrique, celui-ci se combine avec le chlorure cuivrique pour former un oxychlorure insoluble. On peut employer, dans toutes ces réactions, un mélange de sulfate ferreux et de chlorure de sodium.

L'oxyde ferrique qui se produit, dans ces réactions entre l'oxyde cuivrique et le chlorure ferreux, renferme un peu d'oxychlorure ferrique. Le précipité rouge brun, bien lavé avec une solution de sel marin, cède ensuite à l'eau pure une portion d'oxychlorure; mais, en remplaçant l'eau par l'alcool et faisant dessécher le précipité, l'oxychlorure devient insoluble dans l'eau. Ainsi traité et purifié de sel marin, sa composition paraît variable, quoique très-basique. Une préparation renfer-

mait 11 équivalents, et une autre 20 équivalents de fer, pour 1 équivalent de chlore. Dans une expérience où l'on a fait dissoudre de l'oxyde cuivrique pur dans un excès de chlorure ferreux mélangé de sel marin, on a trouvé, pour 30 équivalents de cuivre dissous, 21 équivalents de fer précipité, au lieu de 20 qu'exige la théorie. La formation d'une proportion petite et probablement variable de chlorure ferrique dans ces conditions résulte peut-être d'une réaction secondaire entre les chlorures cuivriques et ferreux en présence de l'oxyde ferrique.

Méthode de séparation du lévulose et du sucre interverti;

Par M. Dubrunfaut.

En faisant connaître la composition exacte du sucre interverti en glucoses dextrogyre et lévogyre (lévulose), nous avons indiqué brièvement diverses méthodes pour vérifier notre analyse et pour effectuer expérimentalement la séparation des deux glucoses. L'une de ces méthodes, reproduite incidemment dans une note qui a paru dans le *Journal de pharmacie et de chimie*, est fondée sur la propriété remarquable que possède la chaux de former à froid avec le lévulose un composé cristallin insoluble, qu'on peut séparer avec facilité d'une eau mère qui retient en dissolution le glucose dextrogyre, en combinaison calcique soluble.

Cette expérience, bien démonstrative de la composition du sucre interverti, a été admise comme expérience de cours dans l'enseignement de la Faculté des sciences de Paris. Malgré cette autorité et malgré les vérifications faites par MM. Pelouze, Mitscherlich, Magnus, Stas, Melsens, etc., notre expérience a été récemment, dans les *Comptes rendus*, l'objet d'une critique tendant à la signaler comme une erreur. Nous croyons donc devoir la décrire avec quelques détails.

Si l'on place dans un verre à expériences 1 décilitre de sirop, contenant 10 grammes de sucre préalablement interverti par les moyens connus, et qu'on y ajoute à froid, c'est-à-dire à la

température la plus basse possible, 6 grammes de chaux hydratée en poudre impalpable, en ayant soin de l'agiter rapidement, il se produit d'abord une émulsion laiteuse, avec une légère élévation de température qu'on peut et qu'on doit même combattre à l'aide d'un bain réfrigérant amené à la température de la glace fondante (1). L'agitation favorise la dissolution de la chaux, et à cette réaction succède immédiatement la réaction caractéristique de l'expérience. Le liquide laiteux se prend instantanément en masse cristalline, d'une consistance telle, que le verre dans lequel se fait l'opération peut être renversé sans qu'il en sorte rien.

Le magma cristallin produit doit être placé dans un linge à tissu serré, et soumis à la presse; on le scinde ainsi en deux parties, l'une solide, qui reste dans le nouet, et l'autre fluide, qui sort presque limpide à travers le tissu. En examinant ces deux produits séparément, c'est-à-dire en leur enlevant la chaux à l'aide d'un acide quelconque, mais mieux avec les acides oxalique, sulfurique ou carbonique, qui donnent des sels de chaux insolubles, on obtient les deux sucres isolés, avec une perfection qui suffit à la constatation de toutes leurs propriétés caractéristiques.

Voici une vérification simple des résultats de l'expérience que nous venons de décrire, faite avec le secours des nombres fournis par le saccharimètre usuel de Soleil, dont la graduation, on le sait, exprime des rotations égales à des centièmes de millimètre de cristal de roche perpendiculaire à l'axe optique.

10 grammes de sucre de canne dissous dans $0^{lit},1$ donnent, sous une couche de $0^{m},2$, une rotation de 60 à 61° ↗. Cette solution intervertie donne 21 à 22 degrés de rotation ↖, à la température de + 14 degrés.

L'eau mère de notre expérience, traitée par l'acide carbonique, donne à l'observation optique une déviation de 16° ↗ à + 14 degrés, qui devient 18° à + 52 degrés. La différence de

(1) Cette expérience réussit également bien à la température de + 15 à + 20 degrés sans intervention de glace, mais les résultats sont plus parfaits avec les précautions que nous indiquons ici.

ces deux observations est due au lévulosate de chaux, qui est un peu soluble dans le glucosate dextrogyre.

Le lévulosate de chaux resté dans le nouet, délayé dans $0^{lit},1$ d'eau, c'est-à-dire ramené au volume du liquide primitif, puis décomposé à froid par l'acide carbonique, donne une solution sucrée qui, à l'observation optique, a un pouvoir rotatoire de 44 à 45° ↖ à 14 degrés, et de 33 à 34° ↖ à 52 degrés. Le sucre contenu dans cette dernière solution est donc du lévulose sensiblement pur, et la proportion séparée, plus la proportion minime qui reste dans l'eau mère, correspond à la composition que nous avons assignée au sucre interverti. Cette analyse, quant à la séparation du lévulose, offre donc une perfection dont l'analyse immédiate organique offre peu d'exemples. Cela tient à la presque insolubilité du lévulosate calcique qui se forme dans ces conditions.

Ce lévulosate est parfaitement cristallisé en petits prismes aiguillés, qui sont doués de la double réfraction. Ils ne sont solubles dans l'eau pure que pour une proportion moindre de 3 millièmes. Ils sont fort altérables dans l'eau à la température de + 40 à 50 degrés, et plus encore à 100 degrés. Cependant on peut les conserver pendant plusieurs heures à zéro, sans altération sensible. Ces faits, du reste, sont analogues à ceux qu'a si bien décrits M. Peligot pour le glucose dextrogyre.

Dans une expérience faite comme celle que nous venons de décrire et conduite aussi rapidement que possible, la transformation connue des glucoses sous l'influence de la chaux est très-faible, car l'hydrotimètre si précis de MM. Boudet et Boutron n'accuse, dans les sirops, que des traces de chaux après le traitement carbonique complet, suivi d'un chauffage à l'ébullition.

Avons-nous besoin de dire, après ces explications, que notre expérience ne peut être faite d'une manière quelconque et sans les précautions qu'imposent les faits connus sur l'altérabilité des glucoses sous l'influence de la chaleur et des alcalis?

Notre méthode de séparation du lévulose par la chaux est tellement exacte et précise, qu'elle pourrait s'appliquer utilement à la recherche du lévulose dans des liquides qui en contiendraient moins d'un centième.

Cette méthode est utilement applicable à l'analyse de tous les fruits sucrés et de tous les produits qui contiennent du sucre interverti, comme les miels, les mélasses de canne, etc. La grande importance que présente le sucre interverti, considéré comme produit alimentaire industriel et agricole, donnerait un grand intérêt aux procédés qui permettraient de pratiquer industriellement l'analyse que nous avons pu effectuer dans le laboratoire. En effet, nos expériences assignent au lévulose une propriété édulcorante au moins égale à celle du sucre de canne, tandis que celle du glucose dextrogyre est de beaucoup inférieure. Ce serait sans doute un grand résultat économique, que de pouvoir scinder le sucre des raisins et des fruits en deux produits diversement utiles, l'un comme principe sucré, pouvant remplacer le sucre de canne sous forme de sirop, l'autre remplaçant le glucose de fécule pour tous les usages industriels.

Sur la nature de l'ozone;

Par M. Dubrunfaut.

La note que nous avons eu l'honneur de présenter à l'Académie sur l'application de l'analyse spectrale à l'examen des gaz simples avait surtout pour but de démontrer par l'expérience que des corps réputés chimiquement purs peuvent ne pas l'être, ainsi que le prouvent nos observations. Cette particularité, qui a souvent échappé aux savants, a pu être la cause d'erreurs, soit dans leurs expériences, soit dans l'interprétation de ces expériences, et il nous a paru utile de la leur signaler malgré l'état incomplet de nos études sur cette question.

Aidé de l'analyse spectrale et des observations exactes dues à divers savants, nous croyons avoir établi ce fait, que la science ne connaît pas les gaz à l'état de siccité absolue, et nous avons signalé le rôle que jouerait un pareil fait dans la vérification de plusieurs grandes lois physiques, notamment de la loi de Mariotte, si ce fait pouvait être admis comme une vérité. Malheureusement, la démonstration de l'état plus ou moins

hydraté des gaz réputés anhydres est difficilement abordable par l'expérience, attendu que la science a, en quelque sorte, épuisé les ressources dont elle dispose comme agents de dessiccation. Ce ne sera donc probablement que par des méthodes indirectes que l'on pourra arriver à justifier notre proposition : que la science ne connaît pas les gaz à l'état de siccité absolue.

C'est en poursuivant nos recherches sur cette question que nous avons été conduit à développer notre première proposition, en affirmant que la science ne connaît pas de gaz spectralement purs, c'est-à-dire de gaz dans lesquels la réaction spectrale ne puisse démontrer au moins des traces de gaz étrangers.

En signalant ces impuretés, prises comme exemples dans l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, comme pouvant être la cause matérielle des spectres multiples des gaz simples signalés par les travaux de Plücker et de M. Wüllner, nous n'avons pas entendu amoindrir le mérite et la valeur des recherches de ces savants ; seulement, nous avons cru devoir signaler un cas où le défaut de pureté des gaz expérimentés pourrait mettre en défaut la sagacité des expérimentateurs.

La merveilleuse application de l'analyse spectrale à l'astronomie donne une importance capitale aux études suivies avec persévérance par M. Wüllner, et, en effet, que deviendraient les conclusions déduites de l'existence d'un seul spectre pour les corps simples, si chacun de ces corps possédait en réalité plusieurs spectres qui varieraient avec la température ?

L'impureté des gaz qui servent aux recherches ne peut pas être indifférente, alors même que cette impureté, insaisissable par la balance et par les méthodes chimiques usuelles, paraîtrait négligeable dans beaucoup de cas. Nous pourrions citer un grand nombre d'exemples de l'application de cette vérité, il nous suffira d'en ajouter un seul à ceux que nous avons déjà signalés.

La nature de l'ozone a été diversement interprétée par Schœnbein et par les divers savants qui se sont, après lui, occupés de ce corps mystérieux. Après l'avoir signalé comme un corps simple analogue au chlore, Schœnbein l'a considéré successivement comme un composé d'azote, puis comme un oxyde

d'hydrogène, puis enfin il s'est rallié à l'hypothèse que paraissaient justifier les travaux remarquables de MM. Marignac, Fremy, Becquerel, etc., savoir : que l'ozone serait un état allotropique de l'oxygène, ou, en d'autres termes, selon MM. Fremy et Becquerel, de l'oxygène électrisé. M. Houzeau a logiquement et expérimentalement rattaché à l'ozone ses belles recherches sur l'oxygène naissant, et MM. Andrew et Tait ont pu reconnaître que la densité de l'ozone serait cinquante fois celle de l'oxygène.

Il est remarquable que l'hypothèse qui considère l'ozone comme de l'oxygène dans un état particulier n'a prévalu dans l'opinion des savants sur les autres hypothèses, qu'en admettant que l'oxygène qui a servi à produire l'ozone aux mains des divers expérimentateurs était parfaitement sec et pur, c'est-à dire exempt d'eau et d'azote. Et, en effet, l'identité ou l'analogie d'action de l'ozone et du gaz nitreux sur les réactifs, rapprochées de la proportion infiniment petite d'ozone qui peut se produire au maximum dans l'oxygène, auraient donné une grande autorité et une grande vraisemblance à l'hypothèse qui considérait l'ozone comme un composé nitreux, si l'on n'eût écarté par une fin de non-recevoir la question de l'impureté des gaz.

Si l'on admet avec nous, et comme déduction logique spéciale de nos analyses spectrales de l'oxygène préparé avec beaucoup de soins par toutes les méthodes connues, si l'on admet, disons-nous, qu'on ne peut obtenir l'oxygène pur, c'est-à-dire anhydre et exempt d'azote, l'hypothèse de l'oxygène allotropique perd sa base matérielle, et la nature de l'ozone considéré comme un composé d'azote reprend toute sa valeur et sollicite de nouvelles recherches.

Avons-nous besoin de faire remarquer que les derniers travaux de M. Fremy sur l'acide azoteux et la remarquable découverte que ce savant a faite d'un nouveau composé d'azote oxydant et réducteur donnent à l'hypothèse en question une valeur et une autorité nouvelles? En effet, si l'azote est l'un des éléments nécessaires à la production de l'ozone, le composé azoté doit être analogue à l'acide nitreux ou au produit nouveau de M. Fremy; il doit pouvoir se produire sous l'influence

de l'électricité dynamique ou statique, et se transformer sous l'influence des réactifs avides d'oxygène, pour se reproduire indéfiniment en présence de l'oxygène, comme cela a lieu dans les expériences de MM. Becquerel et Fremy et dans celles de MM. Andrew et Tait.

Rien dans les faits connus ne fait obstacle à une pareille interprétation, et nous dirons même que tous l'autorisent, avec un degré de vraisemblance et de certitude que ne comporte pas l'hypothèse de l'oxygène allotropique. Comment comprendre, en effet, une simple modification allotropique qui condenserait l'oxygène de manière à accroître sa densité au degré observé? Comment comprendre ce temps infini d'électrisation qui a été employé par MM. Becquerel et Fremy, pour ozoniser complétement 1 centimètre cube d'oxygène en présence du réactif ioduré? Comment admettre qu'une réaction aussi prompte que celle qui produit l'ozone soit aussi limitée dans sa puissance d'action, si elle n'était pas subordonnée à quelques conditions expérimentales inaperçues?

En attendant que nous puissions revenir avec d'autres éléments sur cette importante question, qui touche par plusieurs faces aux études diverses et complexes qui nous occupent, nous demanderons la permission de terminer cette note en rétablissant deux paragraphes supprimés de notre dernière communication sur l'analyse spectrale (1).

Après avoir signalé la présence inévitable de l'azote dans l'oxygène réputé pur, nous ajoutions :

« Le spectroscope, dans ces conditions, peut facilement déceler la présence de l'azote, et l'on observe souvent qu'avec des conditions de raréfaction convenables le spectre de l'azote, qui ne devrait être qu'accessoire et pour des traces dans le spectre collectif du mélange, se trouve en réalité être le spectre principal et dominant celui de l'oxygène, qui ne montre que quelques rares et timides raies. »

Plus loin, à l'occasion des mêmes faits, nous écrivions les lignes suivantes, qui se rattachent directement à la présente communication :

(1) Cette suppression a été faite en épreuves, pour conformer la publication aux règlements du *Compte rendu*.

« Ces faits ont probablement quelques relations intimes avec les faits mystérieux dont *les gaz naissants et l'ozone* sont les types. Ils couvrent certainement quelque grand secret des phénomènes chimiques, qui réclament de nouvelles études, et s'il nous est donné de pouvoir compléter l'ensemble de recherches que nous avons entreprises sur ces questions, nous pourrons peut-être fournir à la science quelques nouvelles et fécondes lumières. »

Les explications développées dans cette note établissent suffisamment que nous ne pouvons admettre l'explication que M. Houzeau a proposée pour expliquer la présence de l'azote dans les gaz que nous avons examinés. Si cette explication était fondée, c'est-à-dire si nos tubes Geissler avaient péché par défaut de purgation de l'air atmosphérique, on ne devrait trouver dans nos expériences nulle différence entre l'hydrogène et l'oxygène, quant à la présence de l'azote, ce qui n'est pas. La présence remarquable et inévitable de l'azote en proportion notable dans l'oxygène est donc une particularité propre à ce gaz ou aux procédés de sa préparation, et c'est là le point sur lequel nous appelons l'attention des savants.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Potion phosphorée; par M. Méhu.

Dans mes recherches sur l'huile phosphorée (1), j'ai conseillé plus particulièrement l'emploi des capsules contenant 1 milligramme de phosphore, comme un mode d'administration facile de ce médicament. Pendant longtemps j'avais administré l'huile phosphorée sous la forme de potion, dans des conditions qui me semblaient quelque peu défectueuses; j'ai fait de nombreux essais pour obtenir de meilleurs résultats, et c'est à la formule suivante, remarquable par son extrême simplicité, que je me suis définitivement arrêté :

Huile phosphorée.	Q. S. pour avoir 1 à 10 millig. de phosphore.
Sirop de gomme..	30 grammes.
Eau distillée de menthe.	30 —

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 4e série, 1868, t. VIII, p 37, et t. IX, p. 13 et 94.

Versez dans une fiole de la capacité de 60 c. c. environ 30 grammes de sirop de gomme, agitez la fiole de façon à mouiller toute la paroi avec le sirop; laisser tomber dans la fiole le nombre de gouttes d'huile phosphorée qui correspond à la quantité de phosphore prescrite et agitez vivement; cela fait, ajoutez les 30 grammes d'eau distillée de menthe, et agitez de nouveau pendant quelques secondes. Vous aurez de cette façon une émulsion assez stable, d'une conservation presque indéfinie pendant la saison froide, puisque j'en ai conservé quelques échantillons pendant une grande partie de l'hiver sans y constater la moindre altération. L'huile émulsionnée par la gomme vient, il est vrai, former peu à peu une sorte de crème blanche à la surface du liquide devenu transparent, mais la moindre agitation rend à la potion toute son homogénéité, et ce résultat peut être reproduit sur la même potion pendant des mois entiers, aussi souvent que l'on désire.

Je me sers habituellement d'huile phosphorée à 1/150 de phosphore. Mais s'il s'agissait de préparer une potion pour plusieurs jours, contenant plusieurs centigrammes et à plus forte raison plusieurs décigrammes de phosphore, j'emploierais l'huile phosphorée à 1/100 et j'ajouterais quelques gouttes d'éther à la potion pour diminuer son odeur et empêcher sa phosphorescence.

Sur la préparation de l'extrait de saturne à froid;

par M. Nerning.

Lorsque cette préparation est faite à chaud, l'acétate de plomb peut dissoudre un excès de litharge; il se fait alors de l'acétate de plomb *bibasique* insoluble, qui forme dans les flacons un dépôt blanc et qui, par la moindre agitation, rend le liquide trouble. Pour remédier à cet inconvénient, M. Nerning propose d'opérer de la manière suivante : on met dans un flacon destiné à cet usage de l'eau, de la litharge et de l'acétate de plomb, dans les proportions indiquées par le Codex, et on laisse réagir pendant vingt-quatre heures en agitant souvent,

puis on filtre. L'extrait de saturne ainsi obtenu répond parfaitement à toutes les exigences de la pharmacie, et, quand il est conservé dans des flacons bien bouchés, il ne forme point de dépôt, même après un temps assez long (1). (*Mon. scient.*)

Sur la quinine douce; par M. W. PROCTER.

M. Stearns, en Amérique, a introduit dans le commerce, sous le nom de quinine douce, une préparation qu'il signale comme étant un véritable sel qui, dans ses réactions, se comporte comme la quinine amère (*chininum sulfuricum*). D'après les recherches de M. W. Procter, cette quinine douce est un mélange de cinchonine et de glycyrrhizine impure dans la proportion de 3 à 1. Comme les réactions indiquées par M. W. Procter prouvent que cette préparation ne contient pas de traces de quinine et ne renferme, au contraire, que de la cinchonine, et peut-être un peu de cinchonidine; comme, d'autre part, la cinchonine est un fébrifuge bien moins énergique que la quinine, il est certain que la préparation de M. Stearns n'est qu'un remède inefficace. Reste à savoir si la glycyrrhizine peut jouer le rôle d'un acide vis-à-vis de la cinchonine. La saveur douce de la préparation repose indubitablement sur l'insolubilité de la cinchonine dans la salive, de sorte qu'en la goûtant on ne perçoit que le goût sucré de la glycirrhizine mélangée selon toute probabilité, mécaniquement avec la cinchonine et non combinée avec elle.

(*Amer. Journ. de Pharmacie.*)

Sur un nouveau mode de préparer la pepsine; par M. DANNECY.

La grande quantité d'aliments digérée par les oiseaux, et

---

(1) On prépare depuis longtemps dans les hôpitaux militaires l'extrait de saturne par ce procédé. Voici la formule adoptée dans la dernière édition du Formulaire des hôpitaux militaires : acétate de plomb cristallisé, 300 gr.; litharge en poudre, 100 gr.; eau distillée, 650 gr. Mettez le tout dans un matras, agitez de temps en temps. Après 6 ou 8 heures de contact, filtrez.

surtout la rapidité avec laquelle cette digestion s'opère, ont engagé M. Dannecy à rechercher si la muqueuse de l'épiderme intérieur du gésier ne contenait pas une pepsine analogue à celle que l'on trouve dans l'estomac des ruminants et des autres quadrupèdes, dont on extrait cette substance pour l'usage médical.

L'expérience est venue confirmer ses prévisions, et il a d'abord constaté que cette muqueuse, qui se dessèche très-rapidement à l'air, que l'on pulvérise avec la plus grande facilité, jouissait, sous cette forme, de la propriété de coaguler le caséum et de digérer, à poids égal, une proportion de fibrine supérieure à celle digérée par les pepsines des différentes provenances du commerce.

D'un autre côté, l'expérience pratique est venue aussi ajouter une preuve de plus et confirmer tous les avantages que peut offrir cette découverte. L'ingestion de cette poudre a produit, à poids égal, chez tous les malades auxquels elle a été administrée des effets au moins aussi accentués que ceux produits par la pepsine amylacée. (*Bull. de thér.*)

Sur le fer obtenu par courant électrique; par M. Collas.

Pour obtenir le fer divisé par courant électrique, M. Collas se sert d'une solution étendue de chlorure de fer. L'électricité est produite par la pile de Bunsen, et le fer obtenu est d'une pureté absolue. Tous les corps étrangers, phosphore, soufre, arsenic, manganèse, carbone, etc., restent dans les boues du bain. Il est sec, cristallin, plus friable que du verre et se réduit facilement en poudre. Il est très-oxydable, et lorsqu'on le verse en poudre dans un flacon par un temps humide, il décompose l'humidité, fixe l'oxygène, tandis que l'hydrogène fait sauter le flacon.

Nouveau procédé de préparation de l'émétique; par M. Rump.

Ce procédé consiste à prendre 1 partie de sulfure d'antimoine pulvérisé très-fin et 4 parties 1/2 d'acide chlorhydrique du commerce auquel on a mélangé de l'acide azotique d'une

densité de 1,3 dans la proportion de 1 partie 1/2 d'acide azotique pour 100 d'acide chlorhydrique : ce mélange est porté, en l'agitant continuellement, jusqu'à l'ébullition; une forte portion de soufre se sépare, et il reste encore un peu de sulfure d'antimoine, ce qui a pour effet d'empêcher une réaction directe de l'acide azotique sur le chlorure d'antimoine. On décante la dissolution chaude, et on lave le dépôt sur un petit filtre avec de l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, un peu de soufre et de chlorure de plomb se séparent; on verse alors la dissolution claire dans de l'eau en quantité suffisante pour la précipitation de la poudre d'algaroth. Ce résultat est atteint lorsqu'une portion filtrée n'est plus troublée par l'addition de l'eau. Si l'on a des vases assez grands, on peut d'abord effectuer ce lavage par des décantations et des additions d'eau réitérées; dans le cas contraire, on met immédiatement le dépôt sur un linge et on le lave à l'eau ordinaire jusqu'à ce que l'eau de lavage ait perdu complétement, ou en grande partie du moins, son acidité. Puis on laisse égoutter et l'on met une partie du dépôt dans une capsule de porcelaine pour opérer la dissolution. On évite de faire digérer préalablement dans la soude, mais comme on ne peut négliger de tenir compte de l'acide chlorhydrique contenu dans le dépôt, pour l'enlever, on ajoute du tartrate de potasse neutre en quantité suffisante pour que la réaction acide de la liqueur disparaisse presque entièrement, et l'on obtient ainsi un résultat double : 1° l'enlèvement de l'acide chlorhydrique devenu libre ; 2° la formation du tartre stibié. La marche de l'opération est très-simple : on chauffe une partie du précipité en bouillie, et l'on y ajoute de la poudre de tartre jusqu'à ce que tout soit dissous, à l'exception de quelques flocons de sulfure d'antimoine provenant de l'hydrogène sulfuré que la solution chlorhydrique renfermait encore et qu'on fait bien de ne pas enlever tout d'abord. Puis on ajoute de nouveau un excès d'oxyde en bouillie, du tartrate de potasse en quantité moitié moindre que celle du tartre en poudre employé. Il se forme de nouveau du tartrate de potasse qui dissout une nouvelle proportion d'oxyde d'antimoine. On continue ainsi successivement jusqu'à ce qu'il reste encore un peu d'oxyde d'antimoine en excès, on

filtre et, si c'est nécessaire, on fait un peu évaporer et on laisse cristalliser.

Ce procédé réussit bien, mais il est important d'employer du sulfure d'antimoine exempt d'arsenic. (*Mon. scient.*)

Préparation contre la calvitie.

Rhum	500	grammes.
Alcool	75	—
Eau distillée	75	—
Teinture de cantharides	3	—
Carbonate de potasse	3	—
Carbonate d'ammoniaque	5	—

On mêle les substances liquides, après avoir fait dissoudre les sels, on filtre. Après avoir imbibé de cette préparation le cuir chevelu pendant quelques minutes, la tête doit être lavée avec de l'eau.

Acétate de plomb contre les panaris.

Acétate de plomb liquide	15	grammes.
Glycérine	25	—
Eau distillée de roses	100	—
— de laurier-cerise	20	—

Il suffit de plonger à plusieurs reprises, et pendant une heure, le doigt malade dans cette mixture, d'après M. le docteur Pavesi, pour juguler le panaris, quand on y a recours dès le début de cette cruelle affection.

Liniment contre l'amaurose; par M. le docteur SICHEL.

Alcoolat de romarin	30	grammes.
Baume de Fioravanti	15	—
Essence de lavande	1	—

Mêlez. Trois frictions par jour sur le front et sur les tempes avec une cuillerée à café de ce liniment, dans les cas d'amaurose causée par l'abus du tabac. — Vésicatoires répétés sur la région frontale et temporale — Laxatifs. T. G. (*Union méd.*)

TOXICOLOGIE.

La strychnine comme antidote du chloral;

Par M O. Liebreich.

M. Oscar Liebreich, après avoir découvert l'effet thérapeutique du chloral, a cherché et trouvé l'antidote de ce puissant agent.

Il a été mis sur la voie par l'observation d'un cas de trismus qui, après une durée de huit jours, a été immédiatement guéri par le chloral. Ce fait l'amena à produire chez des animaux un tétanos par la strychnine, pour observer l'effet du chloral sur cette maladie artificielle. Il constata que le chloral diminuait l'effet de la strychnine, à la condition d'être donné très-promptement après l'administration de l'alcaloïde toxique.

Un résultat beaucoup plus important a été obtenu dans une autre série d'expériences que M. Liebreich a faites après celle-ci, et qui avait pour but de démontrer l'effet de la strychnine sur des animaux empoisonnés par des doses mortelles de chloral. Nous citons une de ces expériences qui nous paraît tout à fait concluante.

Deux lapins reçoivent chacun 2 grammes de chloral (dose mortelle); après une demi-heure, tous deux se trouvent dans un sommeil narcotique profond; la résolution musculaire est telle, que tout leur corps se trouve dans un relâchement complet, qui rappelle celui d'un cadavre; la respiration est faible et ralentie. On injecte alors à l'un des deux 1 1/2 milligramme de strychnine. Déjà, dix minutes après cette injection, la respiration commence à revenir plus active, l'animal réagit quand on l'irrite, mais il n'y a pas de convulsions; les muscles recouvrent leur tonicité; quand on étend les pattes de l'animal, il les retire à lui. Deux heures après, le lapin est assis, et, quatre heures après l'injection, il est tout à fait revenu à son état normal. L'autre lapin, au contraire, qui n'avait pas reçu de strych-

nine, est mort deux heures et demie après l'application du chloral.

Un troisième lapin qui n'avait pas reçu de chloral, mais seulement 1 1/2 milligramme de nitrate de strychnine, mourut dix minutes plus tard, après de violentes convulsions tétaniques Rien de semblable ne s'était manifesté après l'injection de la strychnine chez le lapin qui avait reçu du chloral préalablement. Il résulte de ces expériences que la strychnine, appliquée après une dose trop forte de chloral, en abrége et élimine l'effet, et cela sans produire l'action nuisible qui lui est propre. C'est pourquoi M. Liebreich propose de se servir des injections de nitrate de strychnine comme antidote dans les accidents produits par un effet trop énergique du chloral et du chloroforme.

La grenouille comme réactif de la strychnine. — Une solution de strychnine assez faible pour ne fournir au chimiste que des colorations douteuses produit, quand elle est injectée sous la peau d'une grenouille, des phénomènes caractéristiques et qui sont parfaitement à l'abri de l'erreur. Le docteur Harley affirme que l'injection dans les poumons d'une très-petite grenouille de 1/18000e de grain de strychnine détermine des convulsions tétaniques dans l'espace de neuf minutes et demie, et que l'animal meurt en deux heures. Immédiatement après l'administration du poison, l'animal demeure un certain temps tranquille, puis il survient une légère difficulté de respirer, qui ne tarde pas à augmenter considérablement. On remarque sur tout le corps un faible tremblement, plus prononcé cependant dans les membres postérieurs; plus tard l'animal exécute des bonds énergiques et convulsifs, auxquels succèdent les secousses tétaniques caractéristiques. Ces dernières ne sont pas continues, mais on peut les déterminer instantanément, en touchant la grenouille ou en frappant du doigt sur la table à expérience. D'après le docteur Harley, on observe plus souvent l'emprosthotonos que l'opisthotonos, contrairement à ce qui se produit chez l'homme. Les pupilles sont dilatées pendant la convulsion tétanique et contractées quand

l'animal est au repos. M. Meymott Tidy a provoqué des convulsions dans l'espace de trente à quarante-cinq minutes, en injectant 1/2000e de grain de strychnine sous la peau du dos ou dans le péritoine de plusieurs grenouilles. En opérant avec beaucoup de soin sur une très-petite grenouille, il a vu se manifester des convulsions, trente-huit minutes après l'introduction sous la peau du dos, de 1/5000e de grain de strychnine : et même, dans un autre cas, il a observé un tremblement convulsif prononcé, quarante minutes environ après l'injection de 1/8000e de grain. (*Cosmos.*)

Ivresse par l'éther en Irlande. — De renseignements fournis à M. le Dr Draper par de nombreux témoins, dignes de foi, il résulte que l'habitude de boire de l'éther, comme moyen de déterminer l'ivresse, est aujourd'hui très-répandue en Irlande, principalement dans les comtés de Londonberry, Antrim et Tyrone. C'est de Belfast, qui sert d'entrepôt aux fabricants d'éther de Dublin, d'Edimbourg et de Glasgow, que la nouvelle boisson se répand dans les petites localités et surtout à Draperstown, Magherra, Cookstown et Omogh. Cette coutume qui paraît remonter à cinq ou six années, époque où on a commencé à faire usage de ce médicament, dans les cas où les stimulants alcooliques étaient contre-indiqués, paraît être due à ce que l'éther coûte moins cher que les autres boissons enivrantes, et surtout à la défense faite par le clergé catholique irlandais de boire du whiskey. Les Irlandais en ceci imiteraient ces musulmans qui s'abstiennent du vin, interdit par le Coran, mais qui lui substituent d'autres liqueurs fortes, non indiquées par le livre saint. Les buveurs d'éther en absorbent chaque fois de 2 à 4 grammes mêlés avec de l'eau et réitèrent la dose deux, quatre et six fois Mais en raison du peu de solubilité de l'éther dans l'eau, le mode le plus usuel de prendre la boisson consiste à boire une gorgée d'eau, puis la dose d'éther, puis ensuite une seconde gorgée d'eau (*Medical press and circular*, 16 février 1870). J. L. S.

Papiers colorés. — La préfecture de police fait publier l'avis suivant :

Les fabricants d'articles de papeterie et librairie, les relieurs, etc., etc., font souvent usage de la couleur verte à l'arsénite de cuivre ou autres matières toxiques pour colorer les tranches des registres, livres de commerce et autres objets de même nature.

L'arsénite de cuivre, fixé avec une colle quelconque, se détache facilement par le frottement des doigts, se répand dans l'air, et lorsque les registres sont feuilletés vivement, il pénètre dans les organes respiratoires, tandis qu'une autre partie de cette substance qui a adhéré aux doigts s'y introduit également quand on les porte à la bouche.

Le vert arsenical étant un poison très-énergique, l'administration croit devoir prévenir les intéressés, fabricants ou commerçants, des dangers que présente, au point de vue de la santé publique, le contact des articles ainsi colorés, et elle leur rappelle en même temps que des réparations civiles et correctionnelles pourraient leur incomber en cas d'accidents plus ou moins sérieux causés par l'emploi des objets préparés ou vendus par eux.

MATIÈRE MÉDICALE.

Note sur les Bassia de l'Inde ;

Par M. J. Léon Soubeiran.

On trouve communément, croissant à l'état sauvage, dans la plus grande partie de l'Inde, plusieurs espèces de *Bassia* (Sapotacées) qui sont l'objet d'une grande exploitation par les Hindous. Ces arbres sont aussi fréquemment cultivés en *toppes*, espèces de vergers au voisinage des hameaux et des pagodes, et leur produit entre, pour une part importante, dans la fixation de la taxe à laquelle sont assujettis les habitants, qui les entretiennent à frais communs. Les *Bassia* prospèrent partout, dans

les terrains sablonneux comme dans les argileux, bien qu'ils préfèrent les terrains mixtes (Perrottet) : ils croissent depuis les bords de la mer, qui leur sont les plus propices, jusque sur les montagnes, où ils peuvent supporter un froid vif en hiver (Hayes).

Les Hindous recueillent les fleurs, d'une odeur désagréable et nauséeuse quand elles sont fraîches, et qui sont fournies en grande quantité par le *Bassia* (100 à 200 kilog. pour un arbre, Gibson); ils en retirent par fermentation une assez forte proportion d'un alcool aromatique, ou bien en forment, après les avoir desséchées, des gâteaux qui se conservent comme des raisins secs et y ressemblent par le goût (1). Le fruit, qui est un petit drupe ovale, allongé, légèrement déprimé, de la grosseur d'une amande, un peu velu, est jaunâtre et légèrement pulpeux à la maturité; les indigènes en font, malgré sa fadeur, une assez grande consommation pour leur nourriture, et les oiseaux, qui en sont très-friands, causent souvent de graves préjudices aux plantations (Perrottet). A l'intérieur du fruit est une coque dure, brillante, crustacée, lisse, luisante et de couleur jaune foncé, qui renferme une amande compacte charnue, riche en matières oléagineuses. L'huile, qu'ils retirent de ses graines, est l'objet le plus important de l'exploitation du *Bassia*.

Le tronc du *Bassia* laisse exsuder un suc lactescent qui se concrète sur l'écorce et qui est employé, comme remède populaire, dans les affections rhumatismales (Ainslie).

L'alcool du *Bassia*, obtenu par la distillation des fleurs, a une forte odeur empyreumatique, rappelant celle du wiskey, une saveur fétide et âcre qui disparaît avec le temps : cette liqueur, dont les indigènes font un usage fréquent, exerce sur l'économie une action délétère et provoque, surtout sur les Européens fraîchement débarqués, des troubles de l'estomac qui ont été considérés comme une des causes les plus énergiques de la mortalité des troupes, envoyées en garnison dans l'Inde (Dr Gibson, Dr Waring).

---

(1) Les indigènes mangent aussi ces fleurs après les avoir fait bouillir et les avoir converties en une sorte de gelée, qui est souvent offerte sur leurs marchés (Hayes).

D'après M. Claude Dumaine (*Journal of the agric. hortic. Society of India*, p. 395, 1869) (1), les natifs prennent grand soin, à la fin d'avril et durant le mois de mai, de recueillir les fruits du *Bassia*, qu'ils cueillent à la main, ou qu'ils font tomber au moyen d'un long bambou armé d'un crochet; ils séparent la pulpe pour la faire servir à leur alimentation, séparent l'amande de sa coque et la réduisent en poudre aussi fine que possible: ils enferment cette poudre sur un lit de feuilles de *Sabaaj*, dont les bords sont relevés de façon à former une sorte de sac, soumettent ces paquets à l'action de l'eau bouillante, qui détermine la fusion de l'huile : pour extraire cette huile, ils font usage d'une pièce de bois, de 10 à 12 pouces de long, sur un pied de large et 9 pouces d'épaisseur, ayant une partie arrondie et l'autre extrémité, par laquelle doit s'écouler l'huile, terminée en pointe: au centre est un creux avec une gouttière, qu'ils couvrent d'une feuille pour servir à la sortie du liquide; on couvre le paquet d'une large pierre, et au moyen d'un long bâton, sur lequel appuient une douzaine d'hommes, on détermine la pression qui doit exprimer toute matière grasse; les résidus sont déposés sur le sol, et l'huile est recueillie pour l'usage; très-souvent elle est employée pour enduire le corps et elle passe pour très-rafraîchissante, car elle donne a la peau une douceur, une élasticité et un lustre qui la mettent dans les conditions les plus parfaites pour obvier aux inconvénients d'une transpiration excessive. Jaune, solide à la température ordinaire comme de l'huile de coco, elle offre une très-grande ressemblance avec du beurre, mais en diffère par une odeur forte, qui disparaît en partie au feu. Cette huile, outre ses usages culinaires pour le bas peuple, est aussi employée comme combustible, bien qu'elle brûle avec une odeur et une fumée détestables et suffocantes au point que tout animal, insecte, rat ou serpent, qui ne peut sortir des huttes, ordinairement closes avec le plus grand soin pendant la mauvaise saison, périt infailliblement, tandis que les Indous peuvent résister à cette infection. On emploie surtout les tourteaux

(1) M. Claude Dumaine s'est plus spécialement occupé du *Bassia latifolia*.

a cet effet, et aussi à empoisonner les eaux pour s'emparer du poisson Les Hindous prescrivent l'huile de *Bassia* contre la piqûre des araignées : pour cela ils exposent à deux et trois reprises le membre blessé à la vapeur, résultant de la combustion, en ayant soin d'en empêcher la dispersion au moyen de linges dont ils enveloppent le membre.

Trois espèces de *Bassia* sont utilisées aux Indes : 1° le *Bassia longifolia* Roxb. (*Illipé*), qui abonde dans la présidence de Madras, dans le nord de Ceylan et spécialement dans tout le sud de l'Indoustan : cette huile, blanc jaunâtre, qui devient jaune par la fusion, est solide à + 95° Fahr. (35°), se liquéfie à + 120° Fahr. (51°) ; elle rancit avec une extrême rapidité, est peu soluble dans l'alcool, et prend, par l'action de l'acide sulfurique, une couleur jaune citron qui passe bientôt à l'orangé ; usitée dans la médecine indigène contre la gale, elle n'est pas encore mise en usage par les médecins européens : la grande quantité d'acide gras quelle renferme la rendrait éminemment propre à la fabrication du savon. (J. Lépine.)

2° Le *Bassia latifolia* Roxb. *Mawath* ou *Caat Illipé* est commun surtout dans la province du Bengale et fournit une huile semblable à celle du *Bassia longifolia* qui est employée aux mêmes usages : elle fond à +70° Fahr. (20).

3° Le *Bassia butyracea* 4., moins abondant que les deux autres, se trouve surtout dans l'est de Kumeou et dans la province de *Dotié* : son huile est concrète, blanchâtre, demi-fluide à + 95° Fahr. (35°) ; elle ne rancit que difficilement au contact de l'air et est usitée comme aliment pour remplacer le *Ghée*, sorte de beurre liquide employé dans l'Inde : l'usage le plus fréquent est dans les lampes, où on la brûle de préférence à l'huile de coco ; d'après le Dr Waring, elle donne de très-bons résultats en applications internes dans les affections rhumatismales.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 6 AVRIL 1870.

Présidence de M. Mialhe.

Le procès-verbal de la séance précédente est lu et adopté. M. Marais signale un nouvel accident survenu en chauffant un mélange de chlorate de potasse et de bioxyde de manganèse, ce dernier corps contenant des matières organiques indéterminées. M. Schauffèle dit qu'à l'École normale où l'oxygène se prépare en grande quantité, le bioxyde de manganèse est calciné pour détruire la matière organique qu'il pourrait contenir, avant d'être mélangé au chlorate de potasse.

La Société reçoit : 1° une lettre de M. Maisch, de Philadelphie, accompagnant l'envoi d'un recueil in-8, offert à la Société : *Proceedings of the American Pharmaceutical Association at the seventeenth annual meeting held in Chicago;*

2° Une lettre de M. Husson fils, pharmacien, à Toul, qui demande à échanger son titre de membre résidant contre celui de membre correspondant. La Société fait droit à cette demande;

3° Une lettre de M. Attfield qui demande le titre de membre correspondant étranger. MM. Planchon, Regnauld et L. Soubeiran sont chargés de faire un rapport à la Société sur cette candidature;

4° Une lettre de M. Rabot, de Versailles, membre correspondant de la Société, qui adresse une notice renfermant les discours qui ont été prononcés aux obsèques de M. Thibierge.

M. Rabot adresse en outre à la Société une nouvelle burette alcalimétrique qui diffère de celle de Gay-Lussac par l'adaptation à son orifice d'une poire en caoutchouc, destinée à comprimer l'air à la surface du liquide et à faire sortir celui-ci par la petite tubulure;

5° Une note de M. Fourment sur la falsification du sous-azotate de bismuth par le phosphate de chaux. Cette note est renvoyée à l'examen de MM. Roussin, Lebaigue et Lefort.

La Société reçoit les ouvrages imprimés suivants : 1° Bulletin de la société de médecine pratique; 2° Bulletin de la société de pharmacie de Bruxelles; 3° Journal de pharmacie d'Anvers; 4° *Jornal de pharmacia* de Lisbonne; 5° *El restaurador farmaceutico;* 6° *American Journal of pharmacy* de Philadelphie; 7° *The Chemist and Druggist;* 8° Journal de chimie médicale; 9° Journal de pharmacie et de chimie; 10° l'Art dentaire; 11° *Denkschrift des dritten internationalen Kongresses pharmaceutischer Gesellschaften und Vereine in Wien* 1869. (Note sur le troisième congrès international des sociétés de pharmacie, et leur réunion à Vienne en 1869)

M. Stan. Martin offre à la Société l'*Annuaire pharmaceutique* pour 1870, publié par M. Parisel.

M. Stan. Martin présente : 1° une feuille sèche bien conservée du *nepenthes distillatoria,* ou gobelet de singes qui croît aux Philippines; 2° une tige du *laurus cinnamomum* qui semble porter des traces d'une liane enroulée en spirale : ce sont des obstacles à l'accroissement de la tige en diamètre, destinés à rendre cette tige plus élancée.

M. J. Regnauld annonce à la Société que M. Dugué, l'interne en pharmacie qui a été si grièvement blessé en préparant de l'oxygène à l'Hôtel-Dieu, est aujourd'hui en bonne voie de guérison.

M. L. Soubeiran présente à la Société divers spécimens qu'il offre pour le musée de l'École : 1° un échantillon de la moëlle de l'*aralia papyriferà* qui sert à fabriquer le papier désigné sous le nom de *papier de riz;* 2° un échantillon de *rhuyra roa,* plante employée par les Indiens de la Bolivie pour embaumer le corps. Cette plante, d'une odeur forte et désagréable, appartient au genre *diplostephium* (sénécioïdées) et constitue probablement une espèce nouvelle; 3° un échantillon d'une cire fournie par un insecte, encore indéterminé, de Madagascar; 4° des échantillons de *psoralea esculenta* (picquotiane).

M. L. Soubeiran donne quelques détails sur l'acclimatation des cochenilles dans quelques-unes de nos colonies françaises.

M. Méhu lit deux notes : l'une sur la *recherche de l'érythrocentaurine dans le Cauchalagua,* l'autre sur une nouvelle formule de *potion phosphorée.* A propos de ce dernier médicament,

M. Gobley rappelle un accident toxique des plus graves constaté par M. Marotte à la suite de l'administration d'une potion contenant 4 grammes d'éther phosphoré. MM. Delpech et Jeannel disent qu'il n'y a aucun danger d'administrer le phosphore à une dose de 5 milligrammes et au-dessous. M. Méhu, qui a vu administrer depuis plusieurs années du phosphore dissous dans l'huile à de nombreux malades de l'hôpital Necker, n'a jamais vu d'accident même au delà de 5 milligrammes, mais il faut procéder avec prudence et augmenter graduellement la dose, ce qu'il est aussi facile de faire avec une solution bien préparée de phosphore dans l'huile qu'avec une solution aqueuse d'acide arsénieux ou de sublimé corrosif.

M. Roussin a reçu du consul français à Madagascar quelques fruits du *tanghynia venenifera* qui servent dans ce pays à pratiquer le jugement de Dieu. Deux amandes et demie ont suffi pour donner la mort à un lapin. Un simple lavage de la poudre de ces amandes leur enlève leur principe toxique. M. Soubeiran ajoute à ces renseignements que dans la plus grande partie de l'Afrique centrale, les procès difficiles à juger sont soumis au jugement de Dieu, mais fréquemment l'épreuve a lieu sur des poules représentant l'accusé et l'accusateur ou les deux parties en procès. M. Jeannel rappelle que la fève de Calabar (*physostigma venenosum*) est employée dans le même but.

M. Roussin signale un exemple de falsification de la cire d'abeilles au moyen de la cire végétale. Cette dernière cire a une densité supérieure à celle de la cire d'abeilles qui ne varie guère qu'entre 0,966 et 0,969: aussi le mélange frauduleux a-t-il une densité qui s'élève ordinairement à 0,988 à 0,990. En traitant ce mélange par une lessive de potasse caustique au dixième portée à l'ébullition, la liqueur filtrée contient à l'état de savon de potasse la cire végétale du Japon (tripalmitine) et la saturation du liquide limpide amène la séparation de l'acide palmitique. Quand on opère sur de la cire d'abeilles pure, il n'y a aucune saponification avec une solution aqueuse de potasse, et le liquide filtré ne donne aucun dépôt d'acide gras quand on le sature par un acide.

L'appréciation du point de fusion paraît à M. Gobley un moyen commode de reconnaître la falsification indiquée; mais

M. Buignet fait remarquer que les cires végétales ayant des points de fusion excessivement variables depuis 35 degrés jusqu'à 83 degrés, les conclusions tirées de ce caractère, n'auraient pas la certitude désirable.

M. Jeannel fait observer que la densité ne saurait suffire comme moyen de constater la falsification de la cire d'abeilles; car, si celle-ci était mêlée à la fois de cire végétale qui augmente sa densité, et de suif qui la diminue, il pourrait arriver que ce mélange, manifestement frauduleux, présentât la densité normale de la cire pure. M. Roussin répond que le traitement par la lessive alcaline a précisément pour but de parer à cette objection qu'il avait prévue.

M. Cap lit une note ayant pour objet d'inviter les sociétés de pharmacie de France à s'unir à la Société de pharmacie de Paris pour fonder une vaste association scientifique et fraternelle. M. Jeannel rappelle que la Société de pharmacie de Bordeaux a pris l'initiative de cette proposition au congrès de Nantes, et que l'examen en a été confié à une commission.

M. Mayet, qui présidait le congrès de Nantes, dit que la proposition qui a été soumise à ce congrès avait surtout pour objet les intérêts professionnels. M. Buignet rappelle que la Société de pharmacie de Paris a été fondée dans un but essentiellement scientifique, dont elle ne s'est jamais écartée, quoiqu'en mainte occasion, elle ait prêté son appui à toutes les grandes questions qui se rattachent aux intérêts généraux de la profession. Une commission est nommée pour étudier la proposition de M. Cap; cette commission se compose de MM. Cap, Boudet, Jeannel, Schauffèle, Mayet et Delpech.

M. Delpech lit le jugement de première instance consacrant les droits des pharmaciens de première classe à s'établir seuls dans les départements de la Seine, de l'Hérault et du Bas-Rhin. Le bureau est invité à faire, auprès de M. le ministre de l'instruction publique, une démarche ayant pour objet de demander à M. le ministre de vouloir bien rapporter l'arrêté par lequel son prédécesseur a autorisé les pharmaciens de deuxième classe à s'établir dans les départements précités. La Société engage également M. le secrétaire général à appeler, sur ce point,

l'attention du conseil d'administration de l'École supérieure de pharmacie.

La Société vote 50 francs pour contribuer à l'érection d'un buste à Kirschleger, botaniste, professeur à l'École de pharmacie de Strasbourg

Un rapport favorable est lu par M. Planchon sur la candidature au titre de membre résidant de M. Julien (Alphonse), pharmacien et docteur ès sciences.

Le même membre lit, au nom de M. L. Soubeiran, un rapport, également favorable, sur les candidatures de MM. J. Collins, de Londres, Van Pelt d'Anvers et Olislaeger d'Anvers, au titre de membres correspondants étrangers. Ces diverses élections auront lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à quatre heures et demie.

BIBLIOGRAPHIE

Flore vogéso-rhénane, ou description des plantes qui croissent naturellement dans les Vosges et dans la vallée du Rhin; par KIRSCHLEGER.

Le premier volume de la *Flore vogéso-rhénane* vient de paraître. Pour donner une idée de ce livre nous ne pouvons mieux faire que de reproduire ici l'avant-propos rédigé par Kirschleger lui-même.

Nous offrons aujourd'hui aux botanistes la première partie de la *Flore vogéso-rhénane*. Ce nom, substitué à celui de *Flore d'Alsace*, qui avait été naguère adopté par nous, montre l'extension que nous avons donnée à notre travail; il indique que nous y étudions tout le domaine des Vosges ainsi que celui des bassins fluviaux qui en dépendent et dont les torrents se jettent dans le Rhin.

Cette indication suffit pour montrer les développements que nous avons donnés au plan primitif de la *Flore d'Alsace*, publiée de 1852 à 1862. Les documents à l'aide desquels nous avons rédigé la *Flore vogéso-rhénane* sont beaucoup plus nom-

breux que ceux qui nous avaient servi pour la précédente publication. L'*Association philomatique vogéso-rhénane* nous a, par ses excursions et ses comptes rendus, fourni des documents intéressants.

Le premier volume de l'ouvrage, que nous publions aujourd'hui, contient la description des plantes dicotylédonées.

Le tome II, dont la publication aura lieu en 1870, contiendra celle des plantes monocotylédonées, les gymnospermes (conifères) et les cryptogames vasculaires.

La description de chaque espèce a été réduite à une phrase diagnostique, au besoin accompagnée de notes morphologiques.

Nous avons donné tous nos soins à la station et à la distribution des espèces dans notre domaine floral, de manière à faciliter les explorations des botanistes herborisants et à les faire profiter des nombreux travaux parus depuis la publication de la *Flore d'Alsace*.

Nous offrons avec bonheur au public, à nos élèves, à nos amis, le résultat de notre travail de ces dernières années; qu'ils l'accueillent avec la bienveillance qu'ils nous ont toujours témoignée.

Strasbourg, octobre 1869.

F. Kirschleger.

CHRONIQUE. — VARIÉTÉS.

Faculté de médecine de Paris. — M. Lutz, agrégé, est chargé du cours de chimie à la Faculté pendant le deuxième semestre de l'année 1869-1870.

École préparatoire de médecine et de pharmacie de Rennes. — 1. Il est créé dans cette école une chaire de chimie appliquée à la médecine et à la pharmacie.

2. La chaire de matière médicale et de thérapeutique portera à l'avenir le titre de *chaire d'histoire naturelle et de matière médicale.*

Prix proposés.—La Société impériale des sciences de Lille, outre les questions proposées pour le concours de 1870, décernera un prix de 1,000 *francs* au meilleur travail inédit sur l'une quelconque des branches de la physique expérimentale. Les manuscrits devront être adressés au secrétaire général, avant le 1er juin 1870. à l'hôtel de ville de Lille.

École préparatoire de médecine et de pharmacie d'Angers. — Il est créé à cette école une chaire de chimie appliquée à la médecine et à la pharmacie.

La chaire de matière médicale et thérapeutique portera désormais le titre de *chaire d'histoire naturelle et matière médicale.*

La chaire de pharmacie et toxicologie prendra le titre de *chaire de pharmacie.*

Prix proposés. — Parmi les sujets de concours proposés par la Société de médecine du Nord, pour 1871, on remarque qu'un prix de 300 francs sera décerné à l'auteur du meilleur mémoire inédit sur un sujet de pharmacie ou de chimie médicale.

Les mémoires doivent être adressés, dans les formes ordinaires, avant le 1er octobre 1871, à M. le secrétaire général, à Lille.

Legs faits par M. Lacaze à l'Académie des sciences, et à la Faculté de médecine de Paris. — 1° A l'Académie des sciences de l'Institut impérial de France une rente annuelle de 15,000 francs, devant former trois prix de 10,000 francs chacun, à décerner, tous les deux ans, l'un à l'auteur de l'ouvrage qui aura le plus contribué aux progrès de la physiologie, l'autre à l'auteur du meilleur travail sur la physique, le troisième à l'auteur du meilleur travail sur la chimie; les étrangers étant admis à concourir à chacun d'eux.

2° A la Faculté de médecine de Paris, une rente annuelle de 5,000 francs à décerner, de deux ans en deux ans et alternativement, la première fois à l'auteur du meilleur ouvrage sur

la phthisie, la deuxième fois à l'auteur du meilleur ouvrage sur la fièvre typhoïde; les étrangers étant également admis à concourir.

Par un décret en date du 17 décembre 1869, l'Académie des sciences et la Faculté de médecine sont autorisées à accepter ces legs.

Des carbonifères désinfectants. — On lit dans le *Nouveau Dictionnaire de médecine et de chirurgie :* « Le charbon en poudre est difficile à appliquer sur les plaies. Il noircit les pièces de pansement, les parties voisines, la literie. En présence de ces inconvénients, il était nécessaire de chercher à lui donner une forme commode sans nuire à ses propriétés absorbantes et antiseptiques; c'est ce qu'ont tenté MM. Pichot et Malapert; ils ont préparé des produits qui ont pour base le charbon en poudre et pour excipient la cellulose seule ou additionnée d'éponge, et qu'ils nomment carbonifères. Pour les obtenir, on fait une pâte de charbon et de cellulose, avec ou sans éponge, puis on fabrique avec ce mélange une espèce de papier qui sert aux pansements, sous forme de compresses ou de bandes, et une sorte de charpie par le râpage. Il est préférable que celle-ci ne contienne pas d'éponge, car, d'après M. Chalvet, qui a souvent employé ces produits, elle irrite alors les plaies et les rend saignantes. Les applications du papier carbonifère sont utiles pour absorber les émanations qui s'exhalent des cautères et des vésicatoires, pour désinfecter et cicatriser les plaies gangréneuses ou plaies à suppuration fétide, etc. Avec la charpie carbonifère les pansements sont plus faciles, plus rapides et moins fréquents, et les malheureux malades ont beaucoup moins à souffrir.

Le succès très-encourageant de cette première application a amené les deux habiles pharmaciens de Poitiers à proposer leur *suaires carbonifères*, déjà connus de nos lecteurs, dont l'efficacité est si grande qu'un corps mort enveloppé à nu, et sans intermédiaire dans ce suaire, peut se conserver pendant sept jours au moins sans répandre d'odeur ou d'émanations susceptibles d'incommoder les personnes restant dans le même ap-

partement. Le conseil d'hygiène et de salubrité de Paris a dit de ces suaires qu'ils seront très-utilement employés pour les cas où les familles voudraient une garantie contre les dangers d'une inhumation prématurée. Nous signalerons encore de ces messieurs: leurs papiers filtrés à tissus résistants, qui ont le grand avantage de ne pas se déchirer, de se prêter à une filtration facile, en donnant des liquides transparents et parfaitement purs, sans altération aucune. Plus chers en apparence, ils sont en réalité très-économiques, parce qu'il n'y a ni perte d'un médicament ou d'une substance chimique fort chère, ni perte de temps.

Explosion de nitro-glycérine. — Deux charrettes chargées de nitro-glycérine passaient près de Cwyinglo, lorsque l'explosion eut lieu, et réduisit les chevaux et trois hommes en lambeaux. Un village situé à 400 mètres fut fortement atteint; les toits et les fenêtres furent mis en pièces, et il se forma aux places occupées par les charrettes, deux trous ronds de 1m,83 de profondeur, et de 2m,13 de diamètre. La station du chemin de fer, située à 37 mètres de distance, fut détruite; toute la vallée qui s'étend au pied du Snowdon reçut, ainsi que deux grands lacs, une violente commotion, et tous les environs éprouvèrent de très-graves dégâts. La secousse fut ressentie à Bangor, situé à 14k,48 du lieu de l'explosion, qui a tué, dit-on, quatre hommes et causé des blessures plus ou moins graves à douze autres personnes (*Mechanic's magazine*). P. A. C.

— Le Dr Jackson, de Notting Hill, ayant ordonné des pilules d'oxyde d'argent (oxyde d'argent, chlorhydrate de morphine et extrait de gentiane 9, 3 pour 24 pilules), celles-ci furent mises dans une boîte ordinaire. La dame à laquelle elles étaient destinées, les plaça dans son corsage, et environ trois quarts d'heure après une violente explosion eut lieu, les vêtements de dessous furent réduits en pièces et une large brûlure atteignit le sein (*Pharmaceutical Journal*, mars 1870). J. L. S.

Concours. Un concours pour les emplois de pharmacien élève à l'École impériale du service de santé militaire de Strasbourg aura lieu au mois de septembre prochain à Paris, à Strasbourg, à Lyon, à Montpellier, à Toulouse et à Bordeaux.

Pour être admis à ce concours, les candidats devront être pourvus du diplôme de bachelier ès sciences complet, et avoir au moins de vingt et un ans le 1er janvier 1870.

Les candidats pourvus des deux diplômes de bachelier ès lettres et de bachelier ès sciences restreint, seront admis à prendre part à ce concours.

Les trois années de stage dans une pharmacie civile, exigées par la loi, seront remplacées, pour les élèves militaires, par trois années de service dans les hôpitaux et à l'École du Val-de-Grâce.

Des bourses, des demi-bourses et des trousseaux peuvent être accordés aux élèves. Les frais d'inscriptions, d'examens, etc., sont payés par le ministre de la guerre. (Voir le *Journal officiel* du 3 avril 1870, pour les formalités préliminaires, la forme et la nature des épreuves, la concession des places gratuites, etc.)

REVUE MÉDICALE.

Des poussières de l'atmosphère et des moyens de s'en préserver. — Maladies contagieuses (1);

Par M. Tyndall.

Lorsque M. Tyndall entreprit ses recherches sur la décomposition des vapeurs par la lumière, il dut songer à se débarrasser des poussières qui flottent dans l'air. Pendant longtemps il fut gêné par l'apparition, dans l'intérieur du *tube expérimental*, d'une poussière flottante, qui restait invisible à la lumière diffuse, mais dont un faisceau lumineux fortement con-

---

(1) *Revue des Cours scientifiques*. Conférence à l'institution royale de la Grande-Bretagne.

centré révélait instantanément la présence. Il fit passer l'air à travers deux tubes contenant, le premier, des fragments de verre mouillés avec de l'acide sulfurique et, le second, du marbre concassé imbibé d'une solution concentrée de potasse caustique, mais à son grand étonnement la poussière les traversa l'un et l'autre.

Il essaya alors d'intercepter cette matière flottante, en faisant passer avec soin à travers la flamme d'une lampe à alcool l'air qui allait pénétrer dans l'appareil dessiccateur; la matière flottante ne se montra plus; elle avait été brûlée par la flamme. C'était, par conséquent, de la *matière d'origine organique*. Lorsque l'air traversait la flamme trop rapidement, un beau nuage bleu apparaissait dans le tube à expérience; c'était la *fumée* produite par la combustion incomplète des particules organiques.

M. Tyndall fit usage ensuite d'un petit fourneau à gaz, renfermant un tube de platine qu'il pouvait chauffer jusqu'au rouge vif. Il constata ainsi que lorsque le tube était froid, il était rempli de particules, et que quand il était, au contraire, chauffé au rouge, il était *optiquement vide*, c'est-à-dire que la matière flottante disparaissait complétement. Lorsque l'introduction de l'air se faisait rapidement, on voyait apparaître, au lieu du vide optique, un beau nuage bleu dans le tube.

Ainsi les poussières qui tourbillonnent dans l'atmosphère de Londres sont, en très-grande partie, de nature organique. L'auteur a reconnu qu'elles ne brûlent pas au foyer d'un réflecteur concave, tandis que la flamme d'une lampe à alcool les détruit. Il a observé dans le sein même de la flamme et tout autour de ses bords, une sorte de tourbillon obscur qui ressemblait à une fumée d'un noir intense. Par moment les masses foncées paraissaient, dit M. Tyndall, plus noires que la plus noire des fumées qu'il ait jamais vu sortir de la cheminée d'un bateau à vapeur. Mais était-ce bien de la fumée? Pour s'en assurer, M. Tyndall plaça au-dessous du faisceau lumineux une tige de fer chauffée au rouge, et il vit encore des tourbillons noirâtres s'en échapper en montant. Il essaya ensuite d'une large flamme d'hydrogène et il remarqua que le phénomène était encore plus intense. La question était donc tran-

chée : ce n'était pas de la fumée. Qu'était-ce donc que ces masses sombres tourbillonnantes? C'était tout simplement l'obscurité qui résultait de l'absence, dans la trace du faisceau, de toute substance susceptible de réfléchir sa lumière. Le faisceau traversait, sans se laisser apercevoir, la lacune sombre que formait l'air transparent; et de chaque côté de cette espèce d'abîme, les particules pressées brillaient comme eût fait un corps solide rendu lumineux par une puissante illumination. Mais il n'est nullément besoin de brûler les particules pour produire un courant d'obscurité. M. Tyndall a pu, sans avoir recours à une combustion, donner naissance à des courants qui écartaient la matière flottante, et faisaient par conséquent apparaître des espaces sombres au milieu de l'éclat environnant.

L'oxygène, l'hydrogène, l'azote, l'acide carbonique, préparés de manière à en exclure toutes les particularités flottantes, produisent de même de l'obscurité lorsqu'on les projette dans le faisceau lumineux. Même résultat avec le gaz de l'éclairage.

L'air de nos appartements est comme saturé de poussières organiques, et l'air de la campagne n'en est pas non plus exempt. La lumière ordinaire du jour ne permet pas de les apercevoir; mais un rayon lumineux d'une intensité suffisante donne à l'air dans lequel elles flottent l'apparence d'un corps demi-solide, bien plutôt que d'un gaz. Nul ne pourrait sans éprouver d'abord une vive répugnance, placer sa bouche au foyer illuminé du faisceau électrique et inhaler les matières dont il révèle l'existence. Cette impression de dégoût ne diminue en aucune façon, lorsqu'on songe que partout, à toute heure, à toute minute de notre vie, nous faisons sans cesse passer et repasser dans nos poumons des impuretés semblables, bien que nous ne puissions les voir. Il n'y a à ce contact impur ni répit ni trève; mais ce qui doit nous étonner, c'est qu'une si minime fraction de cette matière paraisse être funeste à l'homme.

Quelle est cette fraction qui peut devenir mortelle pour nous en s'introduisant dans l'organisme par les surfaces pulmonaire et cutanée? On sait que Cagniard de la Tour, découvrit, en 1836, *le végétal de la levûre*, organisme vivant, qui,

placé dans un milieu convenable, se nourrit, s'accroît, se reproduit et développe ainsi l'acte de la fermentation. La fermentation est donc un produit de la vie, et nullement l'effet d'une décomposition. Peu de temps après, Schwann annonça qu'une décoction de viande, à l'abri de l'air ordinaire, et mise en contact seulement avec de l'air primitivement calciné, n'est jamais envahie par la putréfaction. La putréfaction est donc produite par quelque chose qui vient de l'air et qui peut être détruit par une température suffisamment élevée. M. Pasteur a démontré depuis que les ferments véritables sont des êtres organisés qui trouvent leur aliment nécessaire dans ce que l'on appelait autrefois ferments.

La *théorie des germes* des maladies épidémiques se développait en même temps. Kircher, Linné, sir Henry Holland adoptèrent l'idée que les maladies épidémiques reconnaissent pour cause des germes qui flottent dans l'atmosphère, pénètrent dans notre organisme et y produisent des troubles plus ou moins graves en y développant une vie parasite. Ce qui fait la force de cette théorie, c'est ce parallélisme exact que l'on constate entre les phénomènes de la contagion et ceux de la vie. Comme les graines des plantes, les maladies épidémiques répandent littéralement leurs semences, qui se développent et reproduisent de nouveaux germes; et ceux-ci rencontrant dans l'organisme humain l'aliment qui leur convient et une température favorable, finissent par prendre possession de populations entières C'est ainsi que le choléra asiatique s'est répandu sur la presque totalité de la terre habitée. Le développement d'un grand nombre de pustules, toutes issues d'une particule infiniment petite de virus varioleux, et toutes chargées du même virus qui leur a donné naissance est un autre exemple du même mode de propagation.

Les chirurgiens connaissent depuis longtemps le danger de la pénétration de l'air dans un abcès ouvert; aussi prennent-ils les plus grandes précautions pour empêcher cette pénétration. Malgré tous ses soins, le chirurgien observe-t-il souvent que le pus, qui d'abord n'exhalait aucune odeur et ne présentait aucune trace de vie animale, devient fétide et fourmille de petits organismes agiles qu'on nomme vibrions. Ce prodigieux déve-

loppement de vie animale semble dû à la pénétration des germes. Les vibrions que l'air trouve dans les sécrétions des voies aériennes paraissent avoir la même origine.

L'ouate de coton arrête les poussières qui flottent dans l'atmosphère. Ainsi, si l'on remplit un bon soufflet d'ouate, sans la serrer trop fortement, l'air qui la traverse, se filtre, se débarrasse de la matière qu'il tient en suspension ; et dès lors il forme une bande obscure, nette, au milieu des poussières illuminées. Schrœder et M. Pasteur se sont servis de ce filtre dans leurs expériences.

Mais c'est la respiration humaine qui fournit l'exemple le plus intéressant et le plus important de ce mode de filtration. Je remplis, dit M. Tyndall, mes poumons d'air ordinaire ; puis je souffle par un tube de verre au travers du faisceau de lumière électrique: si l'air expiré est desséché, avant de lui faire traverser le faisceau, on observe la trace lumineuse ; mais au bout d'un instant, on voit apparaître sur le faisceau une tache circulaire obscure qui se fonce de plus en plus, jusqu'à ce que finalement, vers la fin de l'expiration, le faisceau se trouve pour ainsi dire percé d'un trou d'un noir intense dans lequel il est impossible de distinguer aucune espèce de particules. C'est que l'air a si bien logé ses impuretés dans les canaux bronchiques que les dernières parties de l'haleine sont absolument privées de matière en suspension. J'expulse maintenant, ajoute M. Tyndall, l'air de ma poitrine aussi complétement que possible ; puis appliquant une poignée d'ouate sur mes lèvres et mes narines, j'aspire l'air au travers. Si je chasse ensuite cet air par un tube de verre, je le trouve manifestement exempt de toute matière flottante. Dès le commencement de l'expiration, le faisceau lumineux paraît percé d'un trou noir.

L'application de ces expériences est évidente. Si l'on veut préserver ses poumons des germes par lesquels paraît se propager une maladie contagieuse, on devra employer un *respirateur de coton*. Au moyen de ce respirateur on pourra respirer dans la chambre d'un malade un air exempt de germes nuisibles. Dans un grand nombre de professions, l'irritation des bronches et des poumons ne reconnaît d'autre cause que l'inha-

lation de la poussière atmosphérique. Un filtre d'ouate convenablement construit guérirait le mal en supprimant la cause.

Nous avons essayé de donner une idée aussi complète que possible de cette belle conférence. Nous regrettons que la place dont nous pouvons disposer, ne nous ait pas permis de la reproduire tout entière. P.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'acide chloreux, par M. M. Brandau (1). — De tous les composés oxygénés de chlore, l'acide chloreux ClO^3 est l'un des moins connus. Sa production a été effectuée jusqu'ici par deux méthodes différentes : soit en faisant agir un agent réducteur (acide arsénieux, acide tartrique, sucre) sur un mélange de chlorate de potasse et d'acide azotique dilué, comme l'ont indiqué Millon (2) et Schiel (3); soit en traitant l'acide benzolsulfurique par le chlorate de potasse, ainsi que l'a observé M. Carius (4).

C'est par la seconde de ces méthodes que l'auteur a préparé l'acide chloreux qui a servi à ses expériences, la première ayant l'inconvénient de donner un produit mélangé de composés oxygénés inférieurs de l'azote. Il opère de la manière suivante. Il traite 10 parties de benzine par 100 parties d'acide sulfurique concentré; après quelque temps, l'acide benzol-sulfurique étant formé, il ajoute 100 parties d'eau, laisse refroidir, et enfin projette dans le mélange 12 parties de chlorate de potasse en poudre. L'appareil dont il se sert est un ballon muni d'un tube de dégagement rodé à l'émeri, lequel tube constitue lui-même en l'une de ses parties un appareil à boules destiné au lavage du gaz chloreux; en un mot l'appareil

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 340.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, CXLII, p. 129.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, CIX, p. 317.
(4) *Annales de Chimie et de Physique*, VII, 324.

est construit de manière à ne présenter au contact du gaz aucune matière organique qui serait susceptible de s'attaquer.

La réaction commence à la température ordinaire et se termine dès 50 degrés. En même temps que l'acide chloreux, de l'acide carbonique prend naissance. On peut en effectuer la séparation de diverses manières. On peut dissoudre le gaz chloreux dans l'eau, puis le remettre en liberté en chauffant la solution; mais, dans ce cas, l'acide chloreux se décompose en partie.

$$3ClO^3HO = HCl + 2ClO^5HO.$$

L'auteur arrive à un résultat meilleur en liquéfiant le gaz acide chloreux. Il amène ce corps dans un matras entouré d'un mélange refrigérant dont la température n'a pas besoin d'être inférieure à 18°. Seulement, dans ce cas, le gaz étant humide, l'acide chloreux anhydre liquéfié est accompagné d'hydrate cristallisé qu'il faut séparer par décantation. Par ce procédé, 54 grammes de chlorate de potasse donnent de 5 à 7 centimètres cubes de liquide.

L'acide chloreux anhydre liquéfié est rouge-brun, très-mobile; il possède, même dans le mélange réfrigérant, une tension de vapeur considérable. Son point d'ébullition, tout d'abord à peine supérieur à 0°, s'élève bientôt jusque vers 8°. Sa densité à 0° est 1.3298, l'eau à 4° étant prise pour unité. Il s'altère assez vite à la lumière et contient bientôt des quantités considérables d'anhydride hypochlorique qui change notablement ses propriétés. Vers 0° on peut le manier sans danger, mais à la température ordinaire il détone avec une violence extrême; il suffit, par exemple, d'en laisser tomber une goutte, à la température ordinaire, d'une hauteur de 25 centimètres, sur le fond d'un vase à précipiter, pour qu'une explosion énergique se produise et que le verre soit brisé. Ce liquide, en reprenant l'état gazeux, donne du gaz chloreux pur et possédant généralement les propriétés indiquées par Millon. A 8° et sous la pression 753^{mm}, un volume d'eau dissout 8,591. de ce gaz.

Le gaz chloreux pur a, d'après M. Brandau, une densité égale à 4.046 (théorie pour Cl^2O^6 ou 2 (ClO^3): 4.123). Millon et Schiel avaient trouvé 2.646 et 2.603. L'auteur ayant répété

leurs expériences a constaté par une méthode qu'il nous reste à indiquer que les produits qui conduisent à ces derniers chiffres sont extrêmement impurs. Ce point éclairci présente un intérêt particulier, en ce qu'il fait disparaître une exception à la loi des volumes gazeux.

La méthode d'analyse de l'acide chloreux gazeux ou liquide est basée sur la réaction que ce corps produit avec l'acide iodhydrique.

$$2ClO^3 + 8HI = 2HCl + 3H^2O^2 + 8I.$$

L'oxydation de l'acide iodhydrique se fait presque instantanément, même à froid; elle permet de déterminer très-simplement la quantité d'acide chloreux pur que renferme un produit donné. Il suffit, en effet, pour cela, de faire réagir celui-ci sur l'acide iodhydrique et de doser par la méthode de Bunsen (acide sulfureux ou hyposulfite de soude titrés) l'iode mis en liberté. D'autre part, l'acide chlorhydrique formé peut donner lieu par son dosage à un contrôle facile.

Nous avons rapporté plus haut que des cristaux se produisent par la combinaison de l'acide chloreux liquide avec l'eau. Ces cristaux seraient un mélange de deux hydrates, dont l'un renfermerait sept molécules d'eau et l'autre une quantité double.

Dosage de l'acide acétique dans le vin; par M. E. KISSEL (1). — Dans des recherches relatives à l'analyse des vins, l'auteur, après avoir vérifié, dans des cas extrêmement variés, la méthode de dosage de la crème de tartre indiquée par MM. Berthelot et de Fleurien (2) et constaté son exactitude, a essayé de même les procédés indiqués pour le dosage de l'acide acétique libre. Il a vu que celui qu'a indiqué M. J. Nessler est inexact. Ce mode de détermination consiste à doser l'acidité du vin par les méthodes acidimétriques ordinaires, puis à volatiliser avec des précautions particulières l'acide acétique libre et à doser de nouveau l'acidité du liquide. Par différence, on

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 416.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. V, p. 177.

peut calculer le poids de l'acide acétique qui a disparu. L'auteur n'a jamais pu retrouver ainsi dans un vin la quantité d'acide acétique qu'il y avait introduit préalablement. Il préfère opérer comme l'a indiqué M. Frésénius, c'est-à-dire distiller le vin avec une petite quantité d'acide phosphorique et doser directement l'acide dans le liquide distillé.

Sur l'oxychlorure de carbone gazeux et liquide; par MM. A. EMMERLING et B. LENGYEL (1). — Toutes les méthodes employées jusqu'ici pour préparer le gaz chloroxycarbonique, $C^2O^2Cl^2$, ne donnent que très-difficilement ce gaz aujourd'hui intéressant par les nombreuses réactions auxquelles il donne lieu. De plus, le produit obtenu est toujours impur et mélangé de chlore ou d'oxyde de carbone. Le procédé suivant présente donc sur les précédents un avantage marqué.

Les auteurs préparent l'oxyclorure de carbone en oxydant le chloroforme, C^2HCl^3.

$$\underset{\text{Chloroforme.}}{2C^2HCl^3} + 3O = \underset{\text{Oxychlorure de carbone.}}{2C^2O^2Cl^2} + H^2O^2 + Cl^2.$$

L'agent d'oxydation dont ils font usage est un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique. Ils placent 50 parties de bichromate, 400 parties d'acide concentré et 20 parties de chloroforme dans un ballon chauffé au bain-marie et muni d'un réfrigérant ascendant; ce dernier est destiné à condenser et à ramener dans le ballon le chloroforme non attaqué et entraîné à l'état de vapeur. Du gaz chloroxycarbonique se dégage abondamment, mais il est mélangé d'une notable proportion de chlore et d'acide carbonique provenant d'une oxydation plus avancée du chloroforme. Vers la fin de l'opération il renferme encore de l'oxygène, si l'on n'a pas opéré avec les proportions indiquées. Ce gaz serait donc fort impur comme celui que donnent les autres procédés, mais on peut le purifier facilement par la pratique suivante qui constitue précisément le point intéressant de la note en question. Le mélange gazeux est amené

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. supplém. VII, p. 101.

d'abord dans un tube en U de grandes dimensions, rempli de fragments d'antimoine métallique. Le chlore libre est absorbé, du protochlorure d'antimoine se forme et le gaz qui s'échappe ne renferme plus qu'un dixième d'acide carbonique. On le fait passer dans un second tube en U plongé dans un mélange de glace et de sel. Le gaz phosgène se liquéfie en grande partie et l'acide carbonique se dégage. Cette liquéfaction facile qui n'avait pas encore été observée permet donc de purifier l'oxychlorure de carbone.

On peut d'ailleurs, et avec avantage, semble-t-il résulter des chiffres de rendement indiqués, substituer à la méthode de production par le chloroforme toute autre méthode, notamment celle qu'ont perfectionnée récemment MM. Wilm et Wischin (1), et qui consiste à faire réagir à la lumière solaire le chlore sur l'oxyde de carbone. Toutefois, il faut alors avoir soin que le chlore soit en grand excès, pour éviter un résidu d'oxyde de carbone trop abondant et susceptible d'entraîner une notable proportion de produit. De cette manière, les auteurs ont pu condenser en une seule journée jusqu'à 110 grammes de chloroxyde de carbone. Le produit ainsi obtenu est pur de chloroforme, ce qui ne saurait avoir lieu dans le premier cas.

Le phosgène liquide est un liquide incolore, très-mobile, très facilement volatilisable à l'air. Il bout à 8°,2 sous la pression 756^{m},4. Sa densité de vapeur déterminée à 56 degrés est égale à 3,505, c'est-à-dire sensiblement conforme à la théorie (3,420). A zéro, sa densité à l'état liquide est 1,432. Il tombe donc au fond de l'eau où il forme des gouttelettes huileuses, mais il ne tarde pas à s'y décomposer et à dégager de l'acide carbonique.

Si au chloroforme on substitue du bromoforme, il se produit de l'oxybromure de carbone, mais tellement mélangé d'acide carbonique que les auteurs n'ont pas encore réussi à le liquéfier. JUNGFLEISCH.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 150.

Recherches thermochimiques sur les corps formés par double décomposition (1);

(Suite.)

Par MM. Berthelot et Louguinine.

SECONDE PARTIE.

I. *Formation des acides anhydres.*

1. Les acides anhydres dégagent en général de la chaleur en s'unissant avec l'eau; réciproquement la transformation d'un acide hydraté en acide anhydre absorbe de la chaleur: c'est ce que confirme l'étude de l'anhydride acétique. La réaction

$$(C^4H^3O^3)^2 + H^2O^2 = 2C^4H^4O^4$$

dégage 12,800 calories en présence d'un excès d'eau, soit 6,400 pour HO fixé. C'est à peu près la même quantité que l'acide phosphorique anhydre en présence d'un excès d'eau; car la réaction

$$PO^5 + 3HO = PH^3O^8$$

dégage 20,000 (Favre), soit 6,700 pour HO fixé. Ces chiffres peuvent expliquer pourquoi la réaction de l'acide phosphorique anhydre sur l'acide acétique ordinaire n'engendre pas d'acide acétique anhydre. En effet, la séparation entre PH^3O^8 et l'excès d'eau qui le tient en dissolution absorbe certainement plus de chaleur que la séparation de $C^4H^4O^4$; d'où il suit que la transformation de l'acide phosphorique anhydre en acide trihydraté, aux dépens de l'acide acétique ordinaire, absorberait de la chaleur.

L'hydratation de l'anhydride sulfurique, SO^3, en présence d'un excès d'eau, dégage au contraire trois fois autant de chaleur que celle de l'anhydride acétique, $C^4H^3O^3$.

Enfin le chiffre 6,400, relatif à l'anhydride acétique, est

(1) Voir *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 353.

double environ de la chaleur dégagée par la réaction d'un excès d'eau sur l'acide sulfureux, SO^2 (3,350), sur l'acide carbonique (moins de 3,500), sur l'acide arsénieux opaque (3,700); mais ces derniers acides se séparent de nouveau à l'état anhydre par simple évaporation.

2. C'est par la réaction du chlorure acétique sur l'acétate de soude que l'on prépare l'anhydride acétique. Or le calcul montre que cette réaction

$$C^4H^3ClO^2 + C^4H^3NaO^4 = (C^4H^3O^3)^2 + NaCl$$

dégage 9,400 calories: il n'est donc pas surprenant qu'elle s'effectue directement. La préparation au moyen du perchlorure de phosphore

$$PCl^5 + 8C^4H^3NaO^4 = 4(C^4H^3O^3)^2 + 5NaCl + PNa^3O^8$$

dégage environ 80,000 calories, soit 20,000 $(C^4H^3O^3)^2$.

3. On obtient encore l'anhydride acétique en faisant agir le chlorure acétique sur divers oxydes (2)

$$2(C^4H^3ClO^2 + MO) = (C^4H^3O^3)^2 + 2MCl;$$

cette réaction pouvait être prévue; car la chaleur dégagée s'élève avec la baryte, BaO, à 92,000; avec la chaux à 70,000 environ; avec ZnO, à 36,000, etc.

4. On sait aussi (3) que l'acide anhydre est décomposé en sens inverse par les hydracides, avec reproduction de chlorure acide et d'acide hydraté:

$$(C^4H^3O^3)^2 + HCl = C^4H^3ClO^2 + C^4H^4O^4;$$

réaction prévue, car elle donne naissance à 6,500 calories. Les acides bromhydrique et iodhydrique dégageraient 10,000. Il suit de là que les chlorure, bromure, iodure acides coexistent avec l'acide hydraté, sans le décomposer.

5. La réaction d'un seul équivalent d'eau sur le bromure et sur l'iodure acide, avec formation d'acide anhydre,

---

(1) $SO^3 + HO$. . . . . 12400 (Hess.) 9800 (Favre).
$SO^4H + xAq$. . . . . 7800 (Hess.) 8800 (Favre).

(2) GAL, *Comptes rendus*, t. LVI, p. 360.

(3) GAL, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 196.

$$2(C^4H^3BrO^2 + HO) = (C^4H^3O^3)^2 + 2HBr,$$

ne saurait avoir lieu, parce qu'elle répondrait à une absorption de chaleur. L'eau formera du premier coup l'acide hydraté, en détruisant la moitié seulement du bromure acide.

La transformation du chlorure acide en anhydride, par l'action ménagée de l'eau, répond à un phénomène thermique à peu près nul; il semble donc qu'elle soit possible à la rigueur, aussi bien que la réaction inverse, c'est-à-dire avec des phénomènes d'équilibre déterminés par de légers changements dans les conditions physiques.

6. Citons encore la transformation théorique de l'éther ordinaire en anhydride acétique,

$$(C^4H^5O)^2 + O^8 = (C^4H^3O^3)^2 + 2H^2O^2,$$

laquelle dégagerait 251,000, soit 62,800 pour O^2 fixé. C'est sensiblement le même chiffre qui répond à la transformation de l'alcool butylique en acide butyrique, *corps de même condensation* que l'éther et l'anhydride acétique :

$$C^8O^{10}O^2 + O^4 = C^8H^8O^4 + H^2O^2.$$

Cette réaction en effet dégagerait 62,000 × 2. Le changement de l'éther en acide acétique hydraté dégage plus de chaleur; aussi se produit-il de préférence. Mais la relation précédente n'en est pas moins digne d'intérêt, parce qu'elle tend à généraliser la proportionnalité entre la quantité de chaleur dégagée et le poids de l'oxygène fixé sur les corps de même condensation (*Annales de chimie et de physique*, 4ᵉ série, t. VI, p. 334).

II. *Formation des chlorures acides.*

1. La formation des chlorures, bromures, iodures acides, au moyen des acides monohydratés et des hydracides,

$$C^4H^4O^4 + HCl = C^4H^3ClO^2 + H^2O^2,$$

absorbe de la chaleur, comme il a été dit, et contrairement à ce qui arrive dans la réaction des oxydes métalliques sur les hydracides, avec formation de sels; ou bien encore dans la réaction

des alcools sur les hydracides, avec formation d'éthers. Cette circonstance permet de prévoir que les chlorures acides ne se formeront pas directement; mais ils seront au contraire décomposés par l'eau.

L'absorption de chaleur est plus grande pour le chlorure (5,500) que pour le bromure et l'iodure (1,800).

2. Mais si l'on opère en présence d'un corps capable de dégager de la chaleur en s'unissant aux éléments de l'eau, tels que l'anhydride phosphorique ou l'anhydride sulfurique, la formation directe des chlorures acides devient possible. Par exemple

$$S^2O^6 + C^4H^4O^4 + HCl = C^4H^3ClH^2 + S^2H^2O^8$$

dégagerait environ 19,000 calories. De même la réaction de M. Friedel (1),

$$2PO^5 + 3C^4H^4O^4 + 3HCl = 3C^4H^3ClO^2 + 2PH^3O^8$$

dégage 23,500 — 2α.

3. *Corps homologues :*

	cal.
Bromure butyrique.	— 4700
Bromure acétique.	— 1800

4. *Chaleurs de combustion* (calculées à l'aide des expériences ci-dessus et des chaleurs de combustion des acides monohydratés) :

	cal.		
$C^4H^3ClO^2$.	215500		
$C^4H^3BrO^2$.	211800	$C^8H^7BrO^2$. . .	501700
$C^4H^3IO^2$.	211800		
$C^4H^2O^3$.	216000		
$C^4H^4O^2$ (2).	267000 environ.		

5. *Substitutions.* — On tire de là, pour la transformation de l'aldéhyde en chlorure, bromure, iodure acides, les corps halogènes étant pris sous leur forme actuelle :

---

(1) On admet ici la formation de PH^3O^8, pour préciser les idées ; α est la chaleur de dissolution de PH^3O^8. PHO^6, répondant à 1 seul équivalent de $C^4H^3ClO^2$, dégagerait probablement encore plus de chaleur.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 400.

		cal.
H étant remplacé par Cl.	. . . .	+ 6000
» Br.	. . . .	— 2000
» I.	. . . .	— 14000
» O.	. . . .	+ 16500

mais ce sont là des réactions théoriques. Dans la réalité, l'hydrogène ne devient pas libre ; il se combine avec une partie du corps halogène pour former un hydracide :

	cal.
$C^4H^4O^2 + Cl^2 = C^4H^3ClO^2 + HCl$. . .	+ 30000
$C^4H^4O^2 + Br^2 = C^4H^3BrO^2 + HBr$. . .	+ 4800
$C^4H^4O^2 + I^2 = C^4H^3IO^2 + HI$. . .	— 18000

Ainsi *la substitution du chlore et celle du brome à l'hydrogène, avec formation d'hydracide, peuvent avoir lieu directement ; mais non la substitution de l'iode à l'hydrogène.* Cette opposition tient à la différence entre les quantités de chaleur mises en jeu dans la formation des divers hydracides par leurs éléments. Aussi offre-t-elle une grande généralité.

On sait en effet que l'iode ne donne guère naissance à des substitutions directes, à moins de recourir à des artifices spéciaux, capables de mettre en jeu des énergies supplémentaires.

6. Au contraire, l'iodure acétique et *les composés iodés* en général *seront attaqués* facilement *par l'acide iodhydrique, avec séparation d'iode ;* parce que cette réaction donne lieu à un dégagement de chaleur (18,000 pour l'iodure acétique). L'acide iodhydrique réduira de même, à une température convenable, les chlorures et les bromures acides, et généralement les composés chlorés et bromés, puisqu'il les transforme au préalable en iodures, ainsi qu'il va être montré. C'est donc par des considérations thermiques que l'on peut prévoir et expliquer les actions réductrices exercées dans tant de circonstances par l'acide iodhydrique.

7. Le chlorure acétique doit être changé par l'acide iodhydrique gazeux en iodure, et par l'acide bromhydrique gazeux en bromure. En effet ces réactions dégagent 3,700 calories ; prévisions semblables à celles des réactions que les hydracides

exercent sur les chlorures alcalins et sur le chlorure d'argent.

Les mêmes réactions ont lieu entre les éthers chlorhydriques et les hydracides, sans doute pour les mêmes raisons.

8. Au contraire, le chlore agissant sur le bromure acétique déplacera le brome, soit gazeux (6,900 calories), soit liquide (10,800). Il déplacera dans l'iodure acétique l'iode, soit gazeux (19,000), soit solide (24,000).

L'iode sera déplacé dans l'iodure acétique par le brome, les deux corps étant gazeux (12,000); ou bien l'iode étant solide et le brome liquide (13,000).

Ainsi donc, qu'il s'agisse des chlorures, bromures, iodures acides; ou des chlorures, bromures, iodures alcalins et métalliques; ou bien encore des éthers chlorhydriques, bromhydriques, iodhydriques : dans tous ces composés, dis-je, les déplacements entre le chlore, le brome et l'iode libres sont en général inverses des déplacements entre les hydracides correspondants. L'un de nous a déjà montré que ce paradoxe pouvait être annoncé à l'avance, d'après des considérations thermochimiques.

9. En raison de ce parallélisme entre les réactions des chlorures, bromures, iodures acides, et celles des composés alcalins correspondants, on conçoit que la réaction théorique entre l'iodure (ou le bromure) acétique et le chlorure de potassium, ne saurait dégager ou absorber que des quantités de chaleur très-faibles; le calcul indique en effet des chiffres qui ne sortent pas des limites d'erreur expérimentales. Mais il en serait autrement entre l'iodure acétique et le chlorure d'argent

$$C^4H^3IO^2 + AgCl = C^4H^3ClO^2 + AgI,$$

réaction qui dégagerait 7000 calories.

On voit par ces exemples comment les considérations thermochimiques peuvent servir de guide dans le choix des réactions destinées à préparer tel ou tel corps déterminé. En effet, les corps étant supposés placés dans les conditions où ils peuvent réagir directement, il résulte des chiffres ci-dessus et du principe général énoncé par l'un de nous que :

1° La *substitution* simple et directe du *chlore* au *brome* et à l'*iode* et celle du *brome* à l'*iode* se produiront nécessairement, parce qu'elles dégagent de la chaleur;

2° De même, la *substitution* des *acides iodhydrique* et *bromhydrique* à l'*acide chlorhydrique*, substitution qui fournit des résultats inverses de la précédente;

3° La *substitution* simple et directe du *chlore* à l'*hydrogène* se produit aussi nécessairement, sans le concours d'aucune énergie étrangère. Mais l'hydrogène déplacé se combine à mesure avec une autre portion du chlore, en formant de l'acide chlorhydrique, parce que les conditions qui déterminent la réaction immédiate du chlore sur les composés hydrogénés déterminent aussi la réaction du chlore sur l'hydrogène libre;

4° La *substitution* simple et directe du *brome* à l'*hydrogène* ne se produirait pas (au voisinage de la température ordinaire), si l'hydrogène devenait libre; mais elle a lieu par le concours de l'énergie empruntée à la formation simultanée de l'acide bromhydrique;

5° La *substitution* simple et directe de l'*iode* à l'*hydrogène* n'est possible, ni avec mise en liberté d'iode, ni avec formation d'acide iodhydrique. Elle ne devient possible que par le concours de quelque énergie étrangère.

A la rigueur, les conclusions précédentes ne sont démontrées que pour les corps sur lesquels nous avons opéré : mais elles doivent être vraies en général; car elles sont conformes à l'observation courante des réactions organiques.

10. Comparons maintenant la formation du chlorure acétique avec celles de divers chlorures analogues de la chimie minérale, tels que les chlorures phosphorique, phosphoreux, arsénieux (1), stannique, antimonieux; nous rapporterons les nombres à 1 seul équivalent de chlore :

---

(1) Les données relatives aux trois premiers chlorures sont empruntées à M. Favre (*Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XXIV, p. 328). Celles relatives aux chlorures d'étain et d'antimoine sont tirées des expériences de M. Andrews. Enfin la chaleur de formation de l'oxyde d'antimoine SbO^3 n'étant pas connue, je l'ai calculée à l'aide d'une expérience de Dulong relative à SbO^4, en supposant la chaleur dégagée proportionnelle à l'oxygène, comme la chose a lieu pour les oxydes d'étain.

En présence d'un excès d'eau.

		cal.
$C^4H^3ClO^2$ dégage	....	23300
$\frac{1}{3}$ PCl^3	»	20900
$\frac{1}{5}$ PCl^5	»	27500
$\frac{1}{3}$ $AsCl^3$	»	6300
$\frac{1}{3}$ $SbCl^3$	»	9100
$\frac{1}{2}$ $SnCl^2$	»	8500

Nous possédons les données nécessaires pour comparer, sinon la reproduction des acides hydratés, du moins la reproduction des oxacides anhydres et de l'hydracide gazeux :

	Par l'eau liquide.	Par l'eau gazeuse. cal.
$C^4H^3ClO^2 + HO = C^4H^4O^4 + HCl$	nul sensiblement	+ 5000
$\frac{1}{5}(PCl^5 + 5HO = PO^5 + 5HCl)$	+ 7000	+ 12000
$\frac{1}{3}(AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl)$	— 9000	— 4000
$\frac{1}{3}(SbCl^3 + 3HO = SbO^3 + 3HCl)$	— 8400	— 3400
$\frac{1}{2}(SnCl^2 + 2HO = SnO^2 + 2HCl)$	— 9000	— 4000

Ces nombres établissent un rapprochement étroit entre les chlorures d'arsenic, d'antimoine et d'étain. Ils montrent en même temps que ces trois chlorures doivent être susceptibles de réactions inverses, suivant les quantités d'eau mises en expérience. On sait en effet qu'un excès d'eau décompose ces chlorures, avec formation d'oxacides et d'acide chlorhydrique dissous; tandis que l'acide chlorhydrique gazeux, ou même très-concentré, dissout les oxacides correspondants, avec régénération de chlorures acides. Un certain équilibre doit se produire, par une concentration convenable, entre ces réactions contraires.

L'existence de deux actions inverses est une conséquence de la circonstance suivante : 1 gramme d'hydrogène dégage plus de chaleur en s'unissant avec l'oxygène pour former de l'eau, soit liquide (34,500), soit gazeuse (29,500), qu'en s'unissant au chlore pour former le gaz chlorhydrique (23,800); tandis que la formation de l'acide chlorhydrique très-étendu dégage au contraire plus de chaleur (41,300) que celle de l'eau liquide (34,500). Toutes les fois que cette différence ne sera pas compensée par un excès convenable dans la chaleur qu'un même poids de métal dégage en s'unissant avec l'oxygène, sur la chaleur que ce poids de métal dégage en s'unissant avec le chlore

(ou réciproquement), le renversement des réactions sera possible (1), et il s'observe en effet, comme on vient de le rappeler.

Je rappellerai que j'ai déjà exposé des calculs et des raisonnements analogues (2) pour expliquer les actions réductrices, variables avec la concentration, que l'acide iodhydrique dissous exerce sur les principes organiques. Ces calculs et ces raisonnements permettent de prévoir une multitude de réactions; ils sont fondés sur un principe général de thermochimie que j'ai formulé en 1867 (3), et qui me paraît dominer toute la statique chimique. On a pu voir dans le présent travail que ce principe est confirmé par l'observation des doubles décompositions organiques.

Nouvelles études sur les raisins, leurs produits, et la vinification;

(Suite.)

Par M. Le Canu (4).

(Extrait, par l'auteur).

Le rôle que joue le décuvage, dans la confection des vins, le rend l'une des plus importantes des opérations qu'elle comporte. De là, pour les producteurs obligés de se conformer aux goûts des acheteurs, l'habitude de décuver : en Lorraine, 12 jours; en Alsace, dans le Palatinat, dans la Drôme, 30 jours; dans le Jura, trois mois après la mise en cuve; dans le Bordelais, lorsque le liquide vient baigner la surface du marc; en Bourgogne, lorsque sa densité est très-sensiblement celle de l'eau. Ces différents moyens d'atteindre le but ne sauraient évidemment inspirer une égale confiance.

Le décuvage à jour fixe, qui ne tiendrait pas compte des

---

(1) On néglige ici, pour abréger la discussion, les influences secondaires dues à la chaleur de dissolution des oxydes et des chlorures. Il faut aussi, dans certains cas, tenir compte de la chaleur dégagée par la formation soit des oxychlorures, soit des hydrates.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. IX, p. 104 et 108.

(3) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 413. V. aussi *Annales de Chimie*, septembre 1869.

(4) Voir *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 380.

différences considérables que peuvent amener, dans les résultats, la nature et la masse des matières encuvées, les variations de température de la cuverie, la capacité, même la forme des récipients, etc., etc., serait incontestablement mauvais.

Le décuvage après constatation de caractères plus ou moins empiriques, n'a de valeur, qu'autant que le vigneron possède la sûreté de coup d'œil, l'espèce de flair que donne une longue pratique, ou une organisation exceptionnelle; je pourrais dire, qu'autant que le juge de la chose est dûment autorisé à rendre de ces arrêts auxquels il est plus sage de se conformer, qu'il ne serait facile de les motiver.

Au contraire, la détermination de la densité, plus simplement du degré, à l'aréomètre ou au densimètre, du liquide cheminant vers l'état de vin, même entre les mains les moins exercées au maniement des instruments d'expérimentation, offre un moyen facile et prompt d'apprécier, avec une suffisante exactitude, au besoin, jour par jour, heure par heure, la décroissance du sucre, partant la marche de la fermentation.

En quelque sorte, elle fait assister à la naissance du vin, et le suivre jusqu'à son complet développement.

Dès 1867, la raison m'avait conseillé et mon inexpérience commandé d'en essayer; je l'ai employé à nouveau, en 1868 et 1869.

Seulement, au lieu d'attendre encore pour opérer le décuvage, 3 ou 4 jours après le moment où le liquide des couches supérieures avait marqué 101 au densimètre, 1 à l'aréomètre, j'ai décuvé dès qu'il marquait aux environs de 101° au densimètre, de 1° à l'aréomètre, entre + 18° et + 22°.

Mon choix entre ces deux termes a été déterminé par les résultats d'expériences.

Précédemment, j'avais eu occasion de constater l'entière disparition du sucre dans le liquide extrait des cuves, au moment où, marquant 100° au densimètre, celui-ci pouvait être considéré comme du vin fait.

Depuis lors, j'ai reconnu : que les matières extractives et salines eussent très-sensiblement porté à 101 le degré de ce même liquide, n'avait été la présence simultanée de l'alcool qui les masquait, ou plutôt leur faisait équilibre.

En effet, ayant mesuré un litre de vin, et déterminé sa densité, au moyen d'un densimètre à divisions inférieures à celle marquée du nombre 100; ayant ensuite chassé l'alcool par la chaleur, puis reconstitué un litre de liquide par l'addition au résidu d'une suffisante quantité d'eau, et finalement pris à son tour la densité du liquide privé d'alcool et revenu à la température du vin; mon vin de 1867 a marqué 99°,6, et celui de 1868, 99°,5. Le liquide aqueux correspondant au premier, a marqué 101°, celui correspondant au second 100°,9. Différence entre les deux densités 1°,4.

Or, ces différences de densités ne faisaient pas que correspondre à la proportion de l'alcool éliminé; elles représentaient aussi les densités dues aux matières fixes, autres que le sucre; celles qui, sans l'intervention de l'alcool, eussent porté ces densités :

A 101,0 dans la 1re expérience,
A 100,9 2e —

Conséquemment, le liquide de mes cuves marquant 100° au densimètre, devait contenir de l'alcool, des matières extractives, des sels, *et pas de sucre;* et le même liquide marquant plus de 100°, de l'alcool, des matières extractives, des sels *et du sucre;* d'autant plus de sucre, que son degré s'élevait davantage au-dessus de 100.

La présence du sucre dans les couches supérieures marquant plus de 100°, m'ayant d'ailleurs paru ne pas devoir préjudicier aux résultats, puisqu'il avait été constaté : d'une part, que les couches inférieures en contiennent encore, alors même que les supérieures n'en contiennent plus; d'autre part, que la fermentation complémentaire achève de faire disparaître celui des couches inférieures; afin de ne pas m'exposer à dépasser le but, peut-être même d'améliorer le produit, j'ai cru devoir devancer l'époque où les couches supérieures se trouveraient complétement privées de sucre.

La supériorité de mes vins de 1868 et de 1869, sur ceux de 1867, a justifié mes prévisions de la manière la plus heureuse.

Au moment où le liquide de la couche supérieure marque environ 101° au densimètre, il a pénétré au travers des ouver-

tures du diaphragme, et conséquemment surnage le chapeau que celui-ci recouvre ; en sorte qu'à ce moment, le décuvage s'opère dans la condition qu'indiquent les vignerons bourguignons, et dans celle qu'indiquent les vignerons bordelais.

La proportion de sucre retenu par le liquide à 101°, devait approcher de 27 grammes par litre.

C'est celle que le réactif de Fehling y avait accusée en 1867, et j'ai constaté qu'une dissolution de 27 grammes de sucre dans un litre d'eau, marque 101 degrés au densimètre.

La proportion des matières extractives et salines a varié de 22gr,7 à 23 grammes par litre, dans deux de mes vins rouges; de 20 à 22 grammes, dans deux vins de Bordeaux de provenances différentes.

Les sels à base de potasse, spécialement le sulfate, s'y trouvaient en assez grande quantité, pour que les vins additionnés d'une solution concentrée d'acide tartrique, donnassent lieu à la formation d'un précipité lamellaire, micacé, de bi-tartrate de potasse.

L'abondance du précipité m'avait même fait croire à l'existenee du tartrate neutre, accompagnant le tartrate acide; mais le produit de l'évaporation à siccité de ces vins, traité par l'alcool faible, très-bon dissolvant du tartrate neutre, ne lui a cédé que du chlorure de potassium.

Ces sels potassiques provenaient d'ailleurs principalement des enveloppes des raisins; car l'addition de l'acide tartrique aux moûts ne les troublait pas, tandis qu'elle troublait abondamment l'eau de macération des enveloppes au préalable débarbarrassées, par un ou deux lavages, du moût qui les imprégnait.

Les enveloppes de raisins blancs se sont montrées moins chargées de sels potassiques que les enveloppes de raisins noirs, et cette différence de composition ne doit pas être sans influence sur les propriétés physiologiques de ces vins blancs et rouges.

Dans leurs conditions spéciales de confection, à savoir : au moyen de moûts privés de rafles d'enveloppes et de pepins; de tonneaux, en remplacement des cuves, les vins blancs m'ont offert les résultats suivants : dans un premier tonneau, le moût

marquait : le 5 octobre, 11°,5 à l'aréomètre et 108°,7 au densimètre; le 11 octobre, 2°,4 et 101°,8; les 20 et 23 octobre, moins de 0° à l'aréomètre, de 99,5 au densimètre.

Son vin a donné à la distillation 11,4 p. 100 d'alcool, le 22 octobre, et 11°,5 le 28.

Dans un deuxième tonneau, le moût marquait : le 5 octobre 11°,2 à l'aréomètre et 108,4 au densimètre; le 8 octobre 8°,6 à l'aréomètre et 106°,5 au densimètre; le 12 octobre 3,2 à l'aréomètre et 102°,4 au densimètre; le 18, 1°,0 à l'aréomètre, et 100°,6 au densimètre, et le 28 octobre, moins de zéro à l'aréomètre, de 99,9 au densimètre.

L'abaissement de la température, tombée à +4° dans les derniers jours d'octobre, avait retardé la marche de la fermentation.

Le vin a donné à la distillation 10 p. 100 d'alcool le 26 octobre, et 11 p. 100 le 29. La fermentation de ces moûts a surtout différé de celle des moûts appelés à produire les vins rouges, en ce qu'elle s'est constamment maintenue tranquille.

Je crois devoir ajouter : qu'ayant, ces deux dernières années, à titre d'essai, et malgré le discrédit dont cette méthode est frappée, confectionné des vins blancs à la façon des rouges, avec le moût, les enveloppes, les pepins de raisins exclusivement blancs, et dans des cuves, ils ont été trouvés de qualité égale à celles de leurs analogues préparés par la méthode ordinaire; toutefois de couleur ambrée, du reste prisée dans le pays.

Dans la cuvée de 1868, le liquide des couches supérieures marquait 11° B. le 26 septembre et 1°,3 le 4 octobre.

Après la mise en tonneau, il a donné à la distillation 8,9 p. 100 le 14 octobre, et 10,7; 10,9; 11,4 les 19, 21 et 25 octobre.

Dans la cuvée de 1869, le liquide marquait à l'aréomètre 11°,7; 6°,5; 2°,2; 0°,7 les 5, 7, 9 et 10 octobre, et 108°,9; 105°,0; 101°,0; 100°,5 au densimètre, les jours correspondants; la température avait varié de 18 à 23 degrés.

Après sa mise en tonneaux, il a donné à la distillation 10°,9 p. 100 d'alcool le 20 octobre et 11°,9 le 26 du même mois.

La température maximum a été de 24 degrés dans la cuvée, celle de la cuverie étant de 14, en 1868; et de 30 degrés dans

la cuvée, celle de la cuverie étant de 22 degrés, en 1869.

Considérées à leurs points de départ et à leurs points d'arrivée, les opérations qui viennent de nous occuper nous montrent : dans le moût de 1867, en moyenne, une densité de 10°,8, et dans le vin qu'il a fourni 11°,3 p. 100 d'alcool; dans le moût de 1868, une densité moyenne de 11°,7, et dans son vin 12,3 p. 100 d'alcool; dans le moût de 1869, une densité moyenne de 11°,4, et dans son vin 11 p. 100 d'alcool.

Dans le moût de raisins blancs de 1868, une densité de 11 et dans le vin qu'il a fourni 11,4 p. 100 d'alcool; dans le moût de raisins blancs de 1869, une densité de 11°,7, et dans le vin qu'il a fourni 11,9 p. 100 d'alcool.

Étant connu le degré Baumé d'un moût, on en pourra donc déduire, très-approximativement, la richesse en alcool du vin qu'il produira. Ce vin sera d'autant plus chargé d'alcool que le degré de moût était plus élevé. On en pourra même, *à priori*, représenter la richesse alcoolique par un nombre très-rapproché de celui afférent à ce degré.

Cependant, il arrivera : que, de certains moûts, plus denses que d'autres, naissent des vins moins chargés d'alcool que ceux de ces autres moûts, et réciproquement.

Ainsi, nous avons vu le moût de la deuxième cuvée de 1869, quoique marquant 11^{b},2, fournir un vin ne contenant que 10,9 p. 100 d'alcool; tandis que le moût de la première cuvée de 1868, ne marquant que 11^{b}, a fourni un vin contenant 12,1 p. 100 d'alcool.

C'est, comme je l'ai fait voir dans mon précédent travail : que le degré des moûts ne correspond pas toujours exactement à la proportion du sucre qu'ils contiennent, la coexistence de matières extractives et salines venant troubler leurs rapports.

C'est aussi, que les nombreuses circonstances capables d'influencer la marche de la fermentation, ne permettent pas toujours à des moûts chargés d'une même proportion de sucre, d'accomplir également leur destinée.

Rouges ou blancs, les vins confectionnés dans les conditions sus-indiquées, se sont parfaitement comportés.

Le repos les a promptement éclaircis, aucun d'eux n'est devenu amer ou filant, aucun même n'a manifesté de disposition à le devenir.

Nouvelles recherches sur le phosphore noir;

Par M. BLONDLOT.

On sait que c'est Thénard qui a découvert le phosphore noir en distillant un plus ou moins grand nombre de fois le phosphore ordinaire. Ce qui le caractérise, c'est qu'il devient noir quand, après l'avoir fondu, on le refroidit subitement, tandis que, à l'état liquide, il est d'un blanc jaunâtre, comme le phosphore ordinaire, auquel il ressemble aussi sous tous les autres rapports.

Toutefois, un grand nombre de chimistes ayant essayé vainement de reproduire cette modification dite allotropique, on commençait à la mettre en doute lorsque, en 1866, je mis sous les yeux de l'Académie des sciences une certaine quantité de phosphore noir obtenu par la méthode de Thénard, à cela près que je diminuais le nombre des distillations en soumettant dans l'intervalle le produit à l'insolation. Du reste, comme ce célèbre chimiste, je pensais que tout phosphore amené ainsi à un degré convenable de purification pouvait subir la modification dont il s'agit. Depuis lors, j'ai dû changer d'avis. En effet, après avoir épuisé la provision de phosphore qui avait servi à mes premières recherches, c'est en vain que j'essayai d'obtenir le même résultat avec du phosphore nouveau. D'où je conclus qu'il fallait chercher en dehors de la distillation même la véritable cause du phénomène. Après bien des essais, une circonstance fortuite vint me mettre sur la voie. Ayant un jour distillé du phosphore qui, après avoir été en contact avec du mercure, en avait retenu quelques globules presque imperceptibles, je ne fus pas peu surpris d'obtenir du phosphore noir en tout semblable à celui de Thénard. L'expérience ayant été répétée plusieurs fois, avec de très-petites quantités soit de mercure cru, soit d'une préparation mercurielle quelconque, j'en vins à me demander si, au lieu de distiller, il ne suffirait pas de chauffer le phosphore sous l'eau avec un peu de mercure. Ayant donc maintenu ces deux corps en présence, à la température de l'ébullition de l'eau, je constatai qu'au bout

de cinq ou six heures, plus ou moins selon la proportion du métal, le phosphore devenait subitement noir, au moment où il se solidifiait, pour redevenir incolore par la fusion, et ce alternativement.

Il y a ici plusieurs particularités à noter. C'est d'abord la faible proportion de mercure qui suffit pour produire la coloration du phosphore; à tel point qu'avec un globule de mercure pesant 1 centigramme, j'ai pu amener au noir 50 grammes de phosphore; et encore, à la fin de l'opération, restait-il une trace visible de métal, qui chose étrange, n'a plus sensiblement diminué à partir du moment où tout le phosphore était devenu noir, quoique j'aie continué à chauffer bien au delà de ce terme.

Une autre singularité, c'est que, si l'on vient à agiter avec précaution le phosphore fondu sous l'eau, en présence du mercure, en évitant qu'il ait le contact de l'air, il s'élève du phosphore une sorte de mousse que je ne puis mieux comparer qu'à la levûre qui monte au-dessus du liquide en fermentation; avec cette différence, cependant, qu'il ne s'en échappe aucune bulle gazeuse.

Quelle que soit la méthode par laquelle il a été obtenu, le phosphore noir présente des caractères absolument identiques, que nous allons examiner.

Un premier point essentiel, qu'il importe de signaler tout d'abord, c'est qu'il n'est pas homogène. En l'examinant de près, il est facile d'y reconnaître une multitude de points noirs, disséminés plus ou moins régulièrement dans la masse. Quelquefois cette espèce de pigmentum, s'accumulant sur certaines parties, en abandonne d'autres qui restent blanches. C'est même ce qui explique quelques particularités qui paraissent d'abord fort singulières. Ainsi, par exemple, tel phosphore ne devient noir qu'autant qu'on le refroidit subitement; tel autre, au contraire, n'est jamais plus noir que lorsqu'il se refroidit lentement. Quelquefois aussi la partie supérieure des bâtons est blanche, tandis que le reste est d'un beau noir. Or, toutes ces anomalies apparentes tiennent évidemment à ce que, pour que le phosphore noircisse, il est nécessaire qu'au moment où il se solidifie, le pigmentum

se trouve réparti dans la masse avec une certaine régularité.

Au surplus, il est facile de séparer cette matière colorante en traitant le phosphore noir par le sulfure de carbone. Si l'on filtre en jetant la dissolution dans un entonnoir rempli d'eau, après qu'on en a bouché le col avec un petit tampon de papier à filtre convenablement tassé, le liquide passe incolore, et il reste sur le tampon une trace de matière noire.

Le liquide étant distillé dans un courant d'hydrogène, le produit est reçu dans un matras rempli d'eau bouillante, dont la vapeur entraîne le sulfure de carbone, tandis que le phosphore se condense au fond du vase. Ainsi régénéré, le phosphore a repris son état normal, et ne redevient noir qu'autant qu'on le chauffe de nouveau avec du mercure.

Quant à la poudre noire restée sur le tampon qui bouchait l'entonnoir, sa quantité est toujours extrêmement faible, car 100 grammes de phosphore en fournissent à peine 1 ou 2 centigrammes; aussi n'ai-je pu en faire une étude approfondie. Le fait principal, que je me suis surtout attaché à constater, était de savoir si ce pigmentum renfermait du mercure, comme cela paraissait probable. A cet effet, je l'ai traité à chaud, au fond d'un tube par de l'acide azotique pur et concentré, qui l'a dissous, quoique difficilement. Le liquide étant convenablement évaporé, j'en déposais une goutte sur une lame de cuivre bien décapé, que je lavais ensuite à l'acide chlorhydrique étendu, de manière à déterger la tache blanche produite par le mercure, le cas échéant. Or, en agissant sur le pigmentum du phosphore noir produit par le simple chauffage ou par une seule distillation avec du mercure, j'ai toujours constaté la présence de ce métal. Au contraire, avec le phosphore noir que j'avais distillé quatre ou cinq fois, en ne faisant intervenir le mercure que dans la première opération, je n'ai pas pu en déceler la moindre trace. Il en a été de même avec le phosphore noir que j'avais obtenu autrefois par des distillations réitérées, sans addition de métal. D'où il faut conclure que si ce dernier contribue à la formation du pigmentum, il n'en fait pas essentiellement partie et finit par disparaître, soit en s'échappant avec les gaz qui sortent de l'appareil distillatoire, soit en restant au fond de la cornue avec

le phosphore rouge, qui se produit toujours en pareil cas.

Quoi qu'il en soit, le pigmentum dont il s'agit, loin d'être fixe, paraît au contraire plus volatil que le phosphore normal. En effet, lorsqu'on distille du phosphore noir, si l'on fractionne les produits, on constate facilement que les premières portions qui passent sont les plus susceptibles de devenir noires par le refroidissement, tandis que les dernières restent presque toujours blanches, et sont, par conséquent, moins riches en pigmentum que celles qui ont distillé tout d'abord.

Ces différents faits permettent d'expliquer, ce me semble, la génération du phosphore noir découvert par Thénard et obtenu ensuite par quelques chimistes, dans certaines circonstances fortuites.

D'abord on admettra facilement que du phosphore employé dans les laboratoires, ayant été accidentellement en contact avec du mercure, en ait retenu quelques traces. Or, que ce phosphore impur soit ensuite distillé un plus ou moins grand nombre de fois, comme à chaque opération une certaine quantité de phosphore normal disparaîtra, soit en passant à l'état d'hydrogène phosphoré, soit en restant au fond de la cornue, à l'état amorphe, il arrivera un moment où le pigmentum, plus volatil et moins altérable, paraît-il, se trouvera dans les proportions requises pour amener la coloration de toute la masse. Il est évident que l'insolation dont j'ai parlé dans mes premières recherches n'intervient qu'en agissant dans le même sens.

Quoi qu'il en soit, le phosphore noir pourra désormais s'obtenir avec une extrême facilité et donner lieu à une assez jolie expérience de cours. Toutefois, il y a ici quelque chose de plus qu'une simple curiosité scientifique. Qu'est-ce, en effet, que ce pigmentum qui joue le principal rôle dans toutes ces expériences? Le phosphore renfermant quelquefois des traces de soufre, j'avais d'abord pensé que ce pourrait être du sulfure de mercure; mais sans parler des autres expériences qui la contredisent, cette supposition tombe devant ce fait, qu'on obtient le même résultat avec du phosphore chimiquement pur. D'un autre côté, considérant que, dans le phosphore

noir, la proportion du pigmentum est toujours extrêmement faible, et ne paraît pas augmenter, quel que soit l'excès du mercure en présence et la durée du contact, je me suis demandé si cette production limitée n'indiquerait pas que le phosphore n'est pas un corps absolument homogène, ne recelant qu'une trace d'une modification quelconque, qui aurait seule la propriété d'être influencée par le mercure. Cependant, s'il en était ainsi, après l'élimination du pigmentum au moyen du sulfure de carbone, le phosphore blanc régénéré ne devrait plus être susceptible de devenir noir en présence du mercure; or nous avons vu qu'il pouvait alors repasser au noir comme auparavant. Quoi qu'il en soit, on ne saurait méconnaître l'espèce d'influence catalytique exercée ici par ce métal, influence qui est attestée non-seulement par le résultat final, mais aussi par l'espèce de boursouflement singulier que le phosphore éprouve, quand il est agité, à l'état de fusion, avec du mercure. On le voit, la question, loin d'être épuisée, pourra servir de point de départ à de nouvelles recherches.

Sur la dextrine insoluble dans l'eau;

Par M. Musculus.

Dans le cours de mes recherches sur la constitution chimique de l'amidon, j'ai été amené, l'année passée, à préparer une dextrine insoluble dans l'eau en chauffant la fécule avec de l'acide acétique cristallisable.

Cette dextrine, suivant la description que j'en ai faite, est composée de fragments de grains de fécule dont l'organisation s'est conservée malgré la modification chimique qu'ils ont subie. C'est ce qui explique leur insolubilité dans l'eau.

On peut les rendre solubles en les chauffant avec de l'eau à 100 degrés pendant dix ou douze heures. On obtient alors, après évaporation, une poudre jaunâtre analogue à la dextrine ordinaire.

Si, au lieu d'évaporer à siccité, on s'arrête à la consistance sirupeuse, et si l'on place la solution, ainsi concentrée, dans un endroit frais, on voit qu'elle se trouble au bout de quelques jours. Il se forme une matière insoluble qui reste suspendue

dans le liquide, mais que l'on peut isoler en étendant le sirop d'une grande quantité d'eau. On lave le précipité à plusieurs reprises et on le sèche. On obtient ainsi une poudre blanche qui n'est autre chose que de la dextrine insoluble; mais celle-ci n'est plus formée par des fragments de grains de fécule ; c'est une masse amorphe dans laquelle le microscope ne fait découvrir aucune trace de structure.

Elle est insoluble dans l'eau froide.

Elle se dissout rapidement dans l'eau chauffée à 50 degrés environ.

Elle ne se précipite pas par le refroidissement.

Par l'évaporation à siccité, elle devient de nouveau insoluble.

A l'état solide, l'iode la colore en rouge brun et quand elle est en dissolution, en rouge violet.

On obtient le même produit directement en saccharifiant la fécule avec la diastase et en arrêtant l'opération au moment où le liquide se colore en rouge violet avec l'iode. Le sirop obtenu après filtration et évaporation, se prend en masse par le refroidissement, quand on n'a pas poussé la saccharification trop loin.

Par ce moyen on peut en préparer de grandes quantités.

En faisant bouillir la fécule avec de l'eau additionnée d'acide sulfurique, on obtient encore de la dextrine insoluble, mais celle-ci jouit de propriétés nouvelles.

On arrête comme précédemment l'opération quand l'iode produit dans le liquide une coloration rouge. Dans le cas présent, on peut chauffer jusqu'à ce que la coloration avec l'iode soit devenue rouge pelure d'oignon. Mais il ne faut pas dépasser ce point, car on n'obtiendrait plus de dextrine insoluble.

On sature avec de la craie, l'on filtre et on évapore en consistance de sirop ; on filtre de nouveau pour séparer le sulfate de chaux qui s'est précipité, puis on abandonne le produit dans un endroit où la température ne dépasse pas 15 degrés.

Au bout de douze heures on voit déjà apparaître un léger trouble : c'est la dextrine qui commence à se déposer; mais au lieu de rester en supension dans le liquide comme la précédente, elle gagne le fond, où elle ne tarde pas à former un dépôt qui devient de jour en jour plus abondant.

Quand on examine ce dépôt au microscope, on remarque qu'il est composé d'une foule de petits grains arrondis. Ces grains sont d'autant plus volumineux qu'ils ont séjourné plus longtemps dans le sirop. Ainsi, dans les huit premiers jours, leur diamètre est à peine de $0^{mm},001$; après un mois, il atteint $0^{mm},010$, et au bout de trois mois $0^{mm},030$. Je parle des plus grands, car on en voit de toutes les dimensions comme dans l'amidon.

L'accroissement se fait par couches concentriques. Pour apercevoir cette structure au microscope, il est bon de se servir de l'objectif à immersion et d'affaiblir considérablement la lumière au moyen du diaphragme. On voit alors nettement des lignes circulaires au nombre de 5, 6, 8, etc., disposées régulièrement autour d'un point central.

Ces grains sont insolubles dans l'eau froide.

Ils se dissolvent brusquement dans l'eau chauffée à 50 degrés.

Par le refroidissement ils ne se précipitent pas.

En évaporant la solution en consistance de sirop, ils se forment de nouveau.

Par l'évaporation à siccité, il se dépose une matière insoluble dans l'eau froide et amorphe, qui ressemble beaucoup à la dextrine obtenue à l'aide de la diastase ou de l'acide acétique, mais qui s'en distingue, non-seulement parce qu'elle est susceptible de prendre la forme granulée quand elle est placée dans les conditions convenables, mais encore par la coloration que lui communique l'iode.

Elle prend, en effet, avec ce réactif une couleur bleue pure, sans mélange de rouge, quand elle est à l'état solide, et une couleur rouge vineuse et même rouge pelure d'oignon, sans nuance de bleu, quand elle est en solution, tandis que la première, qui reste toujours amorphe, se colore en rouge brun à l'état solide, et en rouge violet quand elle est dissoute.

L'iode ne colore pas les grains de dextrine, mais il les désagrége, s'il est employé en excès. En suivant le phénomène sous le microscope, on voit les globules disparaître peu à peu, et bientôt on n'aperçoit plus qu'une matière amorphe, uniformément colorée en bleu.

En examinant au polarimètre les deux variétés de dextrine

que j'ai décrites, on ne remarque pas de différence entre leur pouvoir rotatoire. Leur pouvoir rotatoire spécifique est [α] = + 208°. Il est notablement supérieur à celui de la dextrine ordinaire qui est [α] = + 138°.

Recherche de l'érythro-centaurine dans le Canchalagua (Erythræa chilensis. Pers. Gentianées);

Par M. C. Méhu.

Le *Canchalagua*, *Chancelagua* (Valmont-Bomare), *Cachalauoï* (Lesson) ou *Cachen-Lahuen* du Chili a été l'objet de nombreuses études thérapeutiques résumées dans deux publications de MM. Le Beuf, père et fils, de Bayonne. Cette plante a beaucoup de ressemblance avec notre petite centaurée d'Europe (*Erythræa centaurium* Rich. Gentianées) par sa composition et par ses qualités thérapeutiques.

En 1868, M. Lucien Le Beuf a exposé, dans une thèse qu'il a présentée à l'École supérieure de pharmacie de Paris, l'histoire botanique, médicale, chimique et pharmaceutique du Canchalagua. Ce travail est resté incomplet; l'auteur a cherché à obtenir de l'érythro-centaurine, en se conformant plus ou moins à la voie que j'avais tracée dans deux publications sur ce sujet et dont le résumé se trouve dans ce recueil (1866, t. III, p. 265).

M. Le Beuf est bien parvenu à obtenir quelques cristaux, mais il ne les a en aucune façon caractérisés, un accident de laboratoire lui ayant fait perdre son produit. Afin d'éclairer ce point, j'ai cherché pendant longtemps à me procurer du canchalagua; le hasard a mis dans ces derniers mois à ma disposition une petite provision de canchalagua, abandonnée depuis deux ans par M. Le Beuf, après ses expériences. Bien que la plante sur laquelle j'allais opérer fût fort ancienne et que j'avais à craindre qu'il m'arrivât, comme avec la petite centaurée conservée depuis plusieurs années, que l'érythro-centaurine eût disparu, je me mis à l'œuvre, en me conformant pour cette recherche à ce que j'avais écrit antérieurement.

Sur la plante divisée et contusée, j'ai versé de l'eau bouil-

lante, de façon à la recouvrir complétement; le lendemain, j'ai soutiré le liquide, je l'ai passé à travers une toile, puis concentré en consistance sirupeuse. L'extrait aqueux, repris par quatre fois son volume d'alcool concentré, a donné un dépôt abondant que j'ai séparé par filtration. Le liquide alcoolique a été évaporé au bain-marie; l'extrait alcoolique sirupeux versé dans un flacon a été agité avec trois fois son volume d'éther, à plusieurs reprises, pendant deux ou trois jours. Au bout de ce temps, l'éther décanté a donné une masse résinoïde, amère, colorée, qui contenait quelques cristaux; j'ai traité ce résidu par l'eau bouillante, j'ai filtré le liquide bouillant, enfin abandonné la liqueur au refroidissement. Il s'est déposé des cristaux ou aiguilles presque incolores, faciles à séparer mécaniquement pour la plus grande partie de la matière résinoïde qui les accompagne; je les ai dissous dans du chloroforme, j'ai filtré la solution chloroformique, et par son évaporation j'ai obtenu des cristaux sensiblement incolores.

Il restait à vérifier la parfaite identité de ces cristaux avec ceux de l'érythro-centaurine extraite de la petite centaurée. Il y avait un grand doute dans mon esprit sur ce point, M. Le Beuf ayant dit que son produit était très-soluble dans l'éther. Je me suis assuré que la matière cristallisée que je venais de retirer du canchalagua est exactement soluble dans l'éther pur comme l'érythro-centaurine de la petite centaurée, c'est-à-dire soluble dans deux cent quarante-cinq fois environ son poids d'éther. Quand l'érythro-centaurine est impure, chargée de matière huileuse, jaune et amère, elle est bien plus soluble dans l'éther qu'alors qu'elle est d'une pureté absolue; d'un autre côté, l'éther alcoolique dissout beaucoup mieux l'érythro-centaurine que l'éther pur; voilà probablement les deux causes qui ont induit M. Le Beuf en erreur sur la solubilité de ses cristaux.

Pour caractériser nettement l'identité des deux produits, j'ai pris le point de fusion des cristaux retirés du canchalagua, j'ai obtenu 136 degrés, comme avec l'érythro-centaurine de la petite centaurée.

Soumis à l'action des rayons solaires, les cristaux fournis par le canchalagua rougissent vivement comme ceux de l'érythro-centaurine et dans les mêmes conditions. Ces cristaux rouges

se décolorent dès qu'on les chauffe un peu au-dessous de leur point de fusion. Fondus, ils donnent un liquide incolore, qu se prend par le refroidissement en une masse cristalline blanche, qui rougit quand on l'expose au soleil. Ces mêmes cristaux rouges et le produit de leur fusion rougi au soleil donnent une solution chloroformique incolore, qui laisse, par son évaporation dans l'obscurité, des cristaux incolores, lesquels deviennent de nouveau rouges à la lumière solaire.

De ces deux ordres de faits, je conclus que le canchalagua du Chili contient de l'érythro-centaurine, comme la petite centaurée de nos pays. La petite quantité de produit que je suis parvenu à préparer ne m'a pas permis d'en faire l'analyse élémentaire, rendue d'ailleurs complétement inutile par les constatations précédentes.

Note sur le soufre doré;

Par M. Frédéric WURTZ.

Le soufre doré d'antimoine lorsqu'il provient du sel de Schlippe, préparé par la voie humide, renferme toujours du soufre à l'état de mélange, ainsi que je l'ai vérifié à l'aide de son dissolvant, le sulfure de carbone.

Quelle peut être l'origine de ce soufre? Je crois, par les considérations qui suivent, devoir en attribuer la présence à une formation simultanée d'hyposulfite de soude et de sulfoantimoniate de soude. En effet le sel de Schlippe s'obtient en faisant digérer à une douce chaleur pendant 48 heures un mélange de soufre, de sulfure d'antimoine, de carbonate de soude et de chaux dans de l'eau distillée. La chaux agit sur le carbonate de soude et forme de la soude caustique; cette soude caustique produit avec le soufre de l'hyposulfite de soude et du sulfure de sodium. Ce sulfure de sodium et le sulfure d'antimoine donnent du sulfoantimonite de soude; mais comme il y a un excès de sulfure de sodium en présence du sulfoantimonite de soude et de l'oxygène de l'air, il se produit du sulfoantimoniate de soude et de la soude

caustique qui, en présence d'une nouvelle quantité de soufre, continuera le même mouvement chimique. Les formules atomiques rendent parfaitement cómpte de ce mouvement.

$$5\left[\left.\begin{matrix}Na^3\\Na^3\end{matrix}\right\}O^3 + 4S\right] = 5\left[\left.\begin{matrix}S^2O''\\Na^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Na^2\\Na^2\end{matrix}\right\}S^2\right]$$

$$\left.\begin{matrix}Na^6\\Na^6\end{matrix}\right\}S^6 + 2\,(Sb^2S^3) = 2\left[\begin{matrix}Sb^2S^3\\3Na^2S\end{matrix}\right]$$

$$2\left[\left.\begin{matrix}Sb^2S^3\\3Na^2S\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na^2\\Na^2\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right] = 2\left[\left.\begin{matrix}Sb^2S^5\\3Na^2S\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na^2\\Na^2\end{matrix}\right\}O^2\right]$$

Après digestion on filtre et la liqueur filtrée renferme le sulfoantimoniate de soude et l'hyposulfite de soude. En précipitant cette liqueur par de l'acide chlorhydrique étendu, il est clair qu'on précipite aussi, s'il y a de l'hyposulfite, du soufre sans constater de dégagement d'acide sulfureux, dégagement qui a lieu chaque fois qu'on traite un hyposulfite par un acide. Mais dans le cas présent l'acide sulfureux naissant se trouve en présence d'hydrogène sulfuré également naissant provenant de la décomposition du sulfoantimoniate de soude et donne du soufre qui se dépose et de l'eau. Ce que montrent les formules suivantes :

$$\left.\begin{matrix}Sb^2S^5\\3Na^2S\end{matrix}\right\} + 6HCl = Sb^2S^5 + 6\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + 3H^2S$$

$$3\left[\left.\begin{matrix}S^2O\\Na^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2HCl\right] = 3\left[S + SO^2 + H^2O + 2NaCl\right]$$

$$SO^2 + 2H^2S = 3S + 2(H^2O)$$

Restait à constater que réellement il y avait de l'hyposulfite de soude dans la liqueur renfermant le sel de Schlippe. J'ai traité à cet effet cette liqueur par un excès de nitrate d'argent ammoniacal. J'ai obtenu ainsi un précipité de sulfure d'antimoine et de sulfure d'argent, et dans le liquide filtré, convenablement concentré, j'ai constaté la présence de l'hyposulfite de soude. En effet, en ajoutant un acide, j'ai obtenu un dépôt de soufre avec dégagement d'acide sulfureux très-sensible; c'est un des caractères des hyposulfites.

J'en conclus que le soufre contenu dans le soufre doré obtenu comme il a été dit plus haut, est dû à de l'hyposulfite de soude formé en même temps que le sulfoantimoniate de soude.

De l'état naissant (deuxième mémoire);

Par M. H. Sainte-Claire Deville.

(Extrait.)

Dans une précédente communication M. Deville a fait voir qu'il est inutile, pour expliquer la formation de l'ammoniaque par le contact du zinc et de l'acide nitrique, d'avoir recours à l'hypothèse d'un état particulier des corps, l'état naissant. Il étudie dans le travail actuel ce qui se passe lorsque le zinc est en contact avec un mélange d'acide sulfurique ou chlorhydrique et d'acide nitrique.

L'appareil dont il s'est servi, et qui a également été employé dans les recherches expérimentales de sa dernière note, était ainsi conçu. Un flacon à trois tubulures, d'un peu plus d'un litre de capacité, contenait les matières réagissantes, c'est-à-dire :

De l'eau bouillie et refroidie dans une atmosphère d'acide carbonique pur ;

Des barreaux cylindriques de zinc distillé, terminés à leur partie supérieure par des fils de platine recourbés et soudés dans leur intérieur pendant le moulage de ces barreaux : ces barreaux étaient pesés avant et après l'expérience, pour déterminer la quantité de zinc dissous, le fil de platine servant à introduire dans le flacon et à extraire les barreaux de zinc ;

Les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique que l'on versait en quantités et volumes déterminés à l'avance par des mesures et des titrages rigoureusement exécutés.

Le flacon et toutes les parties de l'appareil décrit plus loin étaient constamment traversés par un courant d'acide carbonique provenant d'un de ces générateurs à dégagement continu que l'auteur a fait connaître depuis longtemps (1). On intro-

(1) Ces appareils, de dimension moyenne, avaient, avant d'être employés fourni plus de 1 mètre cube d'acide carbonique, et le gaz qui en sortait était absorbable, sans résidu visible, par de l'eau distillée et bouillie.

duisait les acides et le zinc dans le flacon, de manière qu'il ne pût y rentrer aucune trace d'air.

Les gaz provenant de la réaction des acides sur le zinc traversaient un tube en U contenant des cristaux de bicarbonate de soude, pour arrêter l'acide nitreux, et du chlorure de calcium fondu pour les dessécher.

De là ils passaient dans un tube de verre de Bohême, contenant d'abord de l'oxyde de cuivre, puis du cuivre métallique, où l'hydrogène se transformait en eau et les gaz composés oxygénés de l'azote perdaient leur oxygène. Ce tube, chauffé au gaz dans un manchon de terre cuite et à une température peu élevée, était pesé avant et après l'expérience, plein d'acide carbonique.

La vapeur d'eau, l'azote et l'acide carbonique qui balaye constamment l'appareil traversaient un tube en U, contenant dans son intérieur d'abord un petit réservoir pour recevoir l'eau condensée, ensuite du chlorure de calcium fondu pour arrêter la vapeur d'eau.

Enfin le mélange d'acide carbonique et d'azote était reçu sur une petite cuve, dont le liquide était de la potasse étendue, et dans des tubes gradués remplis avec ce même liquide. En portant ce tube gradué sur la cuve à eau, on mesurait l'azote sorti de l'appareil. Lorsque la quantité de zinc dissous était jugée suffisante, on faisait sortir les barreaux au moyen d'un large tube plongeant dans la liqueur,et au centre duquel se réunissaient les fils de platine recourbés et attachés à ces barreaux. On les lavait, on les séchait et on les pesait pour déterminer la perte de poids qu'ils avaient subie.

La liqueur restant dans le flacon était alors traversée par un courant assez rapide d'acide carbonique, qu'on continuait jusqu'à ce que tous les gaz dissous dans l'eau fussent déplacés, ce qu'on reconnaissait à ce que les bulles arrivant dans le tube gradué plein de potasse étaient absorbées d'une manière à peu près absolue. (Chaque opération durait de douze à quinze heures.) Alors on prenait 10 centimètres cubes de la liqueur zincifère, et on y versait du permanganate titré, pour y déterminer la quantité d'acide nitreux qui s'y était formé.

Puis on prenait 500 centimètres cubes de cette même liqueur,

on la distillait avec un alcali pour chasser l'ammoniaque, qu'on dosait au moyen d'un acide titré. Connaissant le volume total de la liqueur, on calculait l'acide nitreux et l'ammoniaque qui s'y étaient formés.

On avait, par ces diverses pesées ou titrages : 1° la quantité de zinc dissous ; 2° la quantité d'oxygène enlevé à l'oxyde de cuivre ou fixé sur le cuivre ; 3° la quantité d'eau formée ; 4° la quantité d'azote dégagé ; 5° la quantité d'ammoniaque ; 6° enfin la quantité d'acide nitreux contenu dans la liqueur. Ce dernier nombre n'était considéré que comme une approximation, surtout à cause de l'incertitude qui se rattache à sa détermination, incertitude déjà signalée par M. Terreil et par M. Fremy. M. Deville le calcula par différence, en cherchant la quantité de zinc manquant, et par suite oxydé sous l'influence de la production de l'acide nitreux.

Avec l'eau produite, on calcule les quantités d'hydrogène dégagé par le zinc et d'oxygène enlevé à l'oxyde de cuivre. Avec le dernier nombre et la variation du poids du tube à cuivre et à cuivre oxydé, on calcule l'oxygène fixé sur le cuivre ou enlevé à l'oxyde. On obtient ainsi l'oxygène provenant de la désoxydation des composés nitreux. Enfin, le volume de l'azote étant connu, on en déduit le poids.

Le poids de l'azote et d'oxygène étant ainsi fixé, on cherche si la quantité d'oxygène est supérieure aux 4/7es de l'azote. Dans ce cas, on admet qu'on a un mélange de protoxyde d'azote et de bioxyde, et l'on calcule ces quantités au moyen de deux formules inscrites dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXX, p. 552. Mais ces formules n'avertissent pas de l'erreur, s'il y en a une, car un mélange d'azote et de bioxyde d'azote à équivalents égaux a la même composition que le protoxyde d'azote ($2AzO = Az + AzO^2$).

M. Deville a consigné dans trois tableaux les expériences qu'il a faites : 1° avec l'acide nitrique et le zinc ; 2° avec les acides sulfurique et nitrique et le zinc ; 3° avec les acides chlorhydrique et nitrique et le zinc.

Il résulte de ces expériences :

1° Que, lorsque l'attaque du zinc a lieu par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, la quantité d'hydrogène

décroît régulièrement au fur et à mesure que la quantité d'acide nitrique augmente; à un certain moment l'hydrogène s'annule complétement. On en conclut que les deux acides agissent sur le zinc comme s'ils étaient isolés. Seulement le nitrate de zinc formé autour des barreaux de zinc est décomposé par l'acide sulfurique ;

2° Que le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique agit sur le zinc comme si les deux acides étaient isolés, et non pas comme s'ils formaient de l'eau régale, laquelle détruirait l'ammoniaque. L'hydrogène est également annulé par l'acide nitrique, comme dans les expériences précédentes;

3° Qu'il faut employer un grand excès d'acide chlorhydrique et même faire bouillir la liqueur pour transformer le nitrate de zinc en chlorure;

4° Que tout se trouve rapporté à de simples effets mécaniques, qu'on peut comparer aux phénomènes de polarisation, soit des électrodes, soit des éléments d'une pile où une couche de gaz, empêchant le contact entre le métal et son dissolvant, arrête l'action chimique. Il n'y a donc pas lieu de faire intervenir ici l'hypothèse d'un état naissant des corps. P.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Analyse des eaux contenues dans les terres arables;

Par M. Th. Schloesing.

Depuis que certains principes minéraux ont été reconnus nécessaires à la végétation, on s'est beaucoup occupé des conditions de leur assimilation. On a d'abord admis qu'ils ne pouvaient être absorbés qu'après avoir été dissous dans l'eau du sol. Les mémorables expériences de MM. Huxtable et Thompson, et de M. Way sur la propriété absorbante des terres, ont modifié cette opinion, et plusieurs savants éminents, M. Liebig entre autres, ont attribué aux racines le pouvoir d'assimiler directement les alcalis et les phosphates précipités sur les par-

ticules de la terre arable. Un assez grand nombre d'expériences ont été instituées sur ce sujet, surtout en Allemagne : mais dans les documents venus à ma connaissance, je n'ai pas encore rencontré d'analyses des solutions contenues dans les sols cultivés, analyses qui semblent cependant essentielles dans la question débattue. Les eaux de drainage, dont la pauvreté a servi d'argument, recueillies après avoir filtré sur un mètre de terre, ne peuvent représenter fidèlement la dissolution qui imbibe la couche arable. Les lysimètres de MM. Fraas et Zoeller, qui donnent l'eau de drainage de cette seule couche, fournissent des éléments de discussion plus utiles; toutefois les sols ne s'égouttent que sous certaines conditions indépendantes de l'observateur, et les lysimètres ne sauraient recueillir la solution existant à un moment donné, à une profondeur donnée, sous des conditions données de température, de composition d'atmosphère confinée, d'humectation.

La méthode que j'ai fait connaître (*Comptes rendus*, 1866) pour déplacer et obtenir les eaux contenues dans les sols est certainement plus propre à l'étude des corps dissous : elle permet d'opérer au laboratoire et dans les circonstances les plus variées. Depuis sa publication, je l'ai sensiblement améliorée : j'opère actuellement sur 30 à 35 kilogrammes de terre émiettée dans une grande cloche à douille, au moment même où elle est prélevée sur le champ. La pluie artificielle chargée de déplacer la solution est distribuée par un mécanisme dont le moteur est un petit tourniquet hydraulique. Je ne puis décrire ici l'appareil; je dirai seulement qu'il distribue la pluie aussi lentement qu'on le veut, par exemple un demi-litre en vingt-quatre heures, et avec une telle uniformité que la ligne de démarcation entre la nuance de la terre saturée d'eau et celle de la terre simplement humide se maintient constamment horizontale, pendant sa descente, qui peut durer trois quatre et même huit jours. Je dirai encore que les dispositions adoptées dans mes expériences permettent d'analyser l'air confiné dans la terre, d'y faire circuler de l'air pur ou chargé d'un taux voulu et constant d'acide carbonique; que les liquides sont recueillis à l'abri de l'air, sous l'atmosphère même de la terre, précaution qui évite la déperdition de l'acide carbonique

et le dépôt des matières que ce gaz retient en dissolution.

Je ne puis non plus m'étendre sur mes procédés d'analyse : je sais cependant combien il est nécessaire d'indiquer les méthodes à côté des résultats; je renvoie sur ce sujet au Mémoire détaillé que je prépare. Qu'il me soit seulement permis d'appeler l'attention sur le dosage de l'acide carbonique dans les eaux : on détermine cet acide en deux fois; une première ébullition donne celui qui est libre ou engagé dans les bicarbonates; une ébullition, après addition d'un acide, donne celui des carbonates neutres. Or j'ai constaté que, dans une liqueur bouillante, la silice dissoute décompose partiellement les carbonates de chaux et de magnésie; de là une certitude jusqu'ici inévitable : la première opération donne un excès de gaz si elle est trop prolongée, ou une perte si elle ne l'est pas assez. On ne sera donc pas étonné si, dans mes analyses, il n'y a pas égalité absolue entre la somme des équivalents des bases et celle des équivalents des acides (non compris la silice et l'acide carbonique dégagé par la première ébullition).

Je crois utile de fournir quelques renseignements sur les terres qui m'ont servi :

A
- *a* Champ de Boulogne (Seine) cultivé, sans engrais, en tabac, depuis dix ans.
- *b* Même champ, même culture, engraissé avec nitrate de potasse, cendres, terreau.

B
- *a* Champ à Issy (Seine), récolte de 1869 : 39 hectolitres de blé.
- *b* Même champ.
- *c* Même champ traversé, du 24 avril au 12 mai, par de l'air pur.
- *d* Même champ traversé, du 24 avril au 6 mai, par de l'air contenant 24 pour 100 CO^2.

C Champ à Neauphle-le-Château (Seine-et-Oise).

D
- *a* Autre champ à Neauphle récolte 1869 : 28 hectolitres de blé.
- *b* Même champ.

E
- *a* Autre champ à Neauphle, récolte 1869 : 73 hectolitres d'avoine.
- *b* Même champ, traversé, du 28 mars au 9 avril, par de l'air contenant 25 pour 100 CO^2.
- *a'* C'est *a* qui, après un premier déplacement, a été traversé, du 9 au 14 avril, par de l'air contenant 25 pour 100 CO^2.
- *c* Même champ.

F
- *a* Autre champ à Neauphle, récolte : 34 hectolitres de blé.
- *b* Même champ.

G
- *a* Autre champ à Neauphle, récolte : 35 hectolitres de blé.
- *a'* C'est *a* qui, après un premier déplacement, a traversé, du 15 au 21 avril, par un courant d'air contenant 23 pour 100 CO^2.
- *b* Même champ.

Analyse des solutions.

TERRES.		DATE de L'ÉCHANTILLONNAGE.	HUMIDITÉ de la TERRE.	TAUX p. 100 d'acide carbonique dans ces TERRES.	UN LITRE DE SOLUTION RENFERME, EXPRIMÉS EN MILLIGRAMMES, ACIDE CARBONIQUE. 1re ébullition.	ACIDE CARBONIQUE. 2e ébullition.	AMMONIAQUE.	MATIÈRE organique.	ACIDE nitrique.	CHLORE.	ACIDE sulfurique.	ACIDE phosphorique et fer.	SILICE.	CHAUX.	MAGNÉSIE.	POTASSE.	SOUDE.
		1869															
A	a	25 juin. . .	19,1	0,49	45,5	72,5	»	37,5	305	7,4	57,9	0,8	29,1	264,2	13,5	6,9	7,8
	b	id. . . .	18,8	0,54	91,3	107,9	»	89,9	332,4	6,7	74,5	2,8	32	227,2	20,2	156,8	14,3
A	a	7 février..	21,4	1,40	»	»	2,4	»	154,4	6,7	24,3	»	18,9	309,1	»	»	»
	b	24 avril . .	15,85	2,55	251	230	»	64,1	56,8	5,6	49,9	0	26	300,8	20,8	2,8	27
	c	id. . . .	15,85	0,15	58,8	57,6	»	57,8	152,4	13,9	56,2	0	21	177,6	12,1	0,8	27,7
	d	id. . . .	15,85	24,0	925	512,5	»	87,3	230,6	12,1	49,8	0	33,6	694,1	46,7	2,6	38,5
C.. . . .		24 février..	21,8	1,37	194,3	178,7	0,3	»	15	5,1	13,9	»	52,9	217,6	18,7	11,8	26,5
D	a	id. . . .	18,7	0,72	134,6	103,2	0	»	153	12,2	11,55		48,4	204,8	15,1	0	24,2
	b	7 juillet. .	16,25	»	»	»	»	47,3	573	39,2	36,3	0,5	23,3	414,1	35,2	2,9	18,7
E	a	26 mars . .	18,25	0,09	110,6	67,4	0	36,8	362	35,2	39	0,5	22,6	300,9	19,6	4,8	29,8
	b	id. . . .	18,25	13,0	500,4	260	0,7	54,7	428	30,3	28,9	0,7	40,5	538	32,3	5,4	37,8
	'	id. . . .	saturée	25,0	720,8	308,7	»	51,8	456	32,2	52	1,4	47	608.7	33,9	4,9	42,5
	c	7 juillet. .	15,25	»	»	»	»	24	593,4	46,1	46,3	0,5	32	399,2	25,3	3	37,2
F	a	26 mars. .	19,75	1,5	178,1	157,1	0,8	47,3	99,8	12,6	27,8	1,5	31	241,9	17,9	5,1	21,8
	b	7 juillet. .	15,35	1,09	104,8	92,2	»	30,9	463,2	26	48 7	0,7	29,3	353,9	21,9	2,7	26,3
G	a	26 mars. .	19,6	2,1	106,6	88,7	0,46	32,6	83	17,3	22,2	0,8	31,6	131,8	16,6	5,1	21,4
	a'	id. . . .	saturée	23,0	691	335	»	79,3	»	15,7	30,6	»	48,5	336,1	46,4	5,4	37,3
	c	7 juillet. .	15,6	1,38	49,4	34,3	»	30,9	555,4	31,7	39,7	0,2	23,3	311,4	33,6	3,4	36

Analysès mécaniques.

		A	B	C	D	E	F	
Gravier		6,1	4,0	17,0	9,6	3,4	3,8	3,7
Résidu de la décantation	Sable siliceux	24,8	22,6	30,4	44,1	22,4	21,8	22,9
	Sable calcaire	20,2	21,4	0	0	0	0	0
Terre décantée.	Sable fin	20,6	11,5	27,2	25,6	53,9	54,4	55,5
	Calcaire	18,4	19,7	indét.	2,4	0,37	0,63	0,28
	Argile	9,3	18,4	12,7	15,8	18,4	17,0	15,7
Débris organiques		»	2,3	2,6	2,9	1,5	1,7	1,9
Terre sèche		99,4	100,1	98,9	100,4	99,97	99,33	99,98

Les quantités de calcaire de D, E, F, G sont calculées d'après le dosage direct de CO^2;

Les quantités de chaux correspondantes seraient. . . . . 1,37 0,21 0,35 0,16 p. 100.

Or le dosage directe de la chaux donne. 1,52 0,36 0,54 0,33

Une partie de celle-ci est donc engagée en combinaison avec des corps autres que l'acide carbonique.

Action du magnétisme sur les gaz raréfiés ;

Par M. Daniel.

Plücker et M. de la Rive ont étudié, à des points de vue différents, l'action du magnétisme sur les décharges électriques à travers les gaz raréfiés (1), et, tout récemment, M. Trève a publié sur la même question un travail très-intéressant.

J'ai, de mon côté, fait, sur le même sujet, un grand nombre d'expériences, et je crois nécessaire de faire connaître les principaux résultats auxquels je suis parvenu.

Les tubes dont je me suis servi n'ont pas la forme ordinaire des tubes de Geissler. Ils se composent tous d'un tube de verre, de 3 à 5 millimètres de diamètre, contourné en anneau; de deux points diamétralement opposés partent deux tubes droits qui reçoivent les électrodes métalliques. Le diamètre intérieur de l'anneau est de $0^m,05$. En prenant, comme pôles de l'élec-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, p. 346 et 238

tro-aimant de Faraday, deux cylindres de fer du même diamètre (0^m,05), et en fixant le tube entre ces deux pôles aussi rapprochés que possible, j'arrive à utiliser toute la puissance de l'électro-aimant. Aussi les phénomènes sont-ils très-nets, alors que l'électro-aimant n'est excité que par huit éléments de Bunsen.

La bobine dont j'ai fait usage est de grandeur moyenne, et le courant inducteur qui la met en activité est fourni par trois ou quatre éléments.

I. *Tube à gaz hydrogène.* — Le diamètre sur lequel se trouve les électrodes étant placé horizontalement, le courant passe tantôt par la partie supérieure, tantôt par la partie inférieure de l'anneau, souvent des deux côtés en même temps ; il devrait toujours se bifurquer, si les deux parties du tube étaient parfaitement symétriques. Sous l'influence du magnétisme, le courant ne passe que dans une des moitiés de l'anneau, et il passe dans l'autre moitié dès qu'on change la direction : il va toujours dans le sens des *courants* de l'aimant.

Quand l'aimant est inactif, la lumière a une teinte violacée, assez faible, *occupant toute la section du tube*. Le spectre qu'elle fournit est incomplet et sans éclat.

Avec l'aimant, la lumière devient très-vive ; mais ce n'est plus qu'un *trait de feu*, rampant à la surface du tube, du côté de la courbure extérieure de l'anneau : le courant suit le chemin le plus long, et le tube cesse d'être lumineux du côté le plus voisin des pôles de l'aimant. Le spectre du gaz est alors dans tout son éclat.

II. *Tube renfermant de l'hydrogène très-raréfié.* — Ce tube a la même forme extérieure que le précédent, mais il renferme, comme les tubes de Holtz, des cloisons en forme d'entonnoir, trois dans chaque moitié, soudées de telle sorte que, si l'anneau était développé, les six pointes se trouveraient dirigées vers la même extrémité.

Ce tube fonctionne bien comme tube de Holtz, c'est-à-dire que le courant va toujours de la pointe à la base des entonnoirs ; une moitié seulement de l'anneau s'illumine, tantôt l'une, tantôt l'autre, selon le sens du courant.

Avant l'aimantation, les pointes des entonnoirs sont d'un

beau rouge, et les espaces qui séparent ces entonnoirs sont remplis par une lumière parfaitement stratifiée.

Sous l'influence du magnétisme, *sollicitant le courant dans le même sens que les pointes*, les stratifications disparaissent; elles sont remplacées par une lumière *blanche*, très-vive, en bande très-étroite, qui suit toujours le chemin le plus long. Les parties droites du tube s'illuminent très-fortement, mais d'un côté seulement, du côté qui fait suite à la courbure de l'anneau parcourue par le courant. Le spectre de l'hydrogène est alors très-complet et très-lumineux.

Si les pointes n'agissent pas dans le même sens que le magnétisme, on voit, dans les intervalles qui séparent les entonnoirs, la lumière se porter vers la courbure intérieure de l'anneau : le pouvoir que possèdent les pointes de diriger le courant l'emporte alors sur l'action du magnétisme.

III. Plusieurs tubes contenant de l'air, de l'oxygène ou de l'azote, les uns cloisonnés, les autres sans cloisons, m'ont donné les mêmes résultats généraux; mais, sous l'influence du magnétisme, leur lumière *faiblit*, *en changeant de teinte*.

Si, dans les expériences précédentes, toute la matière que renferment les tubes se trouve rejetée vers leur contour extérieur ou intérieur, de telle sorte que tout se passe comme s'ils devenaient subitement capillaires, sous l'influence du magnétisme, la résistance de ces tubes doit augmenter.

Pour constater ce fait, j'adapte à la bobine un circuit secondaire muni d'un excitateur, et j'écarte les deux boules polaires de cet excitateur, de telle sorte que la couche d'air interposée ait une résistance très-peu supérieure à celle du tube. *Avant l'aimantation, le courant passe par le tube; après, il passe par l'excitateur : le magnétisme augmente donc la résistance du conducteur gazeux que renferme le tube.*

Si le gaz est très-bon conducteur, comme l'hydrogène, il peut arriver que, malgré l'influence du magnétisme, le courant passe alternativement par le tube et par l'excitateur, de préférence cependant par l'excitateur. Mais, si à la bobine est annexé un condensateur à armures mobiles, on peut, au moyen de ce condensateur, donner au courant une *intensité* pour laquelle l'expérience est toujours très-nette : avant l'aimanta-

tion le tube seul s'illumine ; après, il reste obscur, et une vive étincelle jaillit dans l'air.

Afin que l'on ne puisse pas objecter que la résistance des tubes augmente à cause de l'échauffement qu'ils éprouvent, je renverse l'ordre des phénomènes, en faisant agir tout d'abord l'électro-aimant sur le gaz raréfié. Le courant de la bobine se manifeste alors par une série d'étincelles qui jaillissent dans l'air : l'aimant supprimé, le courant passe par le tube.

De ces expériences je crois pouvoir conclure que les courants lumineux des tubes de Geissler se comportent, relativement aux changements de résistance qu'ils éprouvent, comme des conducteurs métalliques. Si les tubes présentent, à cause de la conductibilité du gaz, une résistance très-faible par rapport à celle du circuit tout entier, le magnétisme diminuant la section du conducteur gazeux qu'ils renferment, l'intensité de la lumière doit augmenter. Mais si la résistance du gaz est considérable, et qu'elle s'accroisse outre mesure par l'action du magnétisme, l'intensité du courant de la bobine diminue : la lumière doit alors faiblir et peut même s'éteindre.

On peut, dans ces expériences, remplacer la bobine par la machine de Holtz. Les phénomènes généraux restent les mêmes.

Sur la formation de l'urée par l'action de l'hypermanganate de potasse sur les matières albuminoïdes;

Par M. A. Béchamp.

Il y a plusieurs années, dans une thèse pour le doctorat en médecine, j'ai annoncé que, par l'action oxydante de l'hypermanganate de potasse sur les matières albuminoïdes, il se produit de l'urée. Ce résultat, dont je poursuivais la réalisation dans le but d'éclairer le côté le plus intéressant de la théorie de la respiration, a été contesté. Je me proposais de ne revenir sur ce sujet que quand j'aurais terminé l'ensemble de mes recherches sur les matières albuminoïdes, recherches qui se rattachent de si près à mes études sur les fermentations. Mais de nouvelles observations reculeront la fin de ce travail. Je me décide donc

à en détacher ce qui regarde plus spécialement la formation de l'urée.

Et d'abord, je maintiens l'exactitude des faits qui sont consignés dans mon premier et dans mon second travail sur ce sujet. Toutefois, je n'éprouve aucun embarras de reconnaître que l'expérience est délicate, et que, dans une circonstance, solennelle pour moi, il m'est arrivé de ne pas complétement réussir à fournir la preuve qui m'était demandée; on comprendra donc combien grande doit être ma vénération pour le savant illustre qui a su trouver dans son cœur des motifs suffisants pour passer outre. De mon côté, je me garde bien d'en vouloir au chimiste qui, n'ayant pas réussi à répéter l'expérience, a publié son insuccès.

L'action de l'hypermanganate de potasse sur les matières albuminoïdes n'est pas une action simple, c'est-à-dire une *oxydation*, dans l'acception ordinaire de ce mot. C'est, ainsi que je m'exprimais, une *oxydation avec dédoublement*. En effet, dès la première action du sel oxydant, plusieurs composés prennent simultanément naissance. C'est précisément dans la difficulté de démêler ces divers produits que gît la difficulté du problême qu'il s'agit de résoudre.

Dès le principe, j'ai constaté que la réaction doit s'accomplir dans des liqueurs alcalines, devant rester alcalines. Si, dans le but de diminuer cette alcalinité, on ajoute trop d'acide sulfurique pour saturer le carbonate de potasse qui se forme, l'urée peut échapper pour deux motifs : soit qu'elle se détruise de la manière que j'ai indiquée, soit qu'elle contracte quelque combinaison qui l'empêche de se dissoudre dans l'alcool ou qui empêche de réaliser l'une des réactions caractéristiques, la formation du nitrate d'urée. Or je me suis assuré que l'acide oxalique peut être l'un des termes de l'oxydation; par conséquent, si cet acide peut se combiner avec l'urée, il est clair que l'oxalate d'urée échappera, et que, s'il entre en dissolution, la liqueur évaporée fournira un résidu avec lequel l'acide nitrique ne produira rien de caractéristique.

Dans mon premier travail, j'ai signalé le fait, qu'outre l'urée se forment des acides qui sont précipitables par l'azotate de plomb et par l'azotate de mercure. Si l'on combine l'emploi

successif de l'acétate basique de plomb et celui de l'azotate de bioxyde de mercure, on arrive, comme il va être dit, à isoler plus facilement l'urée. J'ai remarqué, enfin, qu'il valait mieux ne pas saturer la potasse devenue carbonate; qu'il y avait, en d'autres termes, moins d'inconvénients à faire agir vivement l'hypermanganate sur la matière albuminoïde, qu'à agir lentement en saturant à mesure par l'acide sulfurique. Cela posé, voici la marche qui réussit presque à coup sûr.

10 grammes de matière albuminoïde pure et sèche (privée de corps gras et de matière sucrée), 60 à 75 grammes d'hypermanganate de potasse cristallisé et suffisamment pur, 200 à 300 centimètres cubes d'eau distillée, sont mis en contact dans une fiole. Il est bon, avant d'ajouter l'hypermanganate, de laisser la matière organique se bien hydrater. Le mélange est porté dans un bain-marie, que l'on chauffe à 60 ou 80 degrés, et l'on agite sans cesse. A un certain moment, la réaction devient vive et de la chaleur se dégage; la matière déborderait, si l'on prenait une fiole trop petite. La décoloration étant obtenue, on jette sur un filtre et on lave le dépôt brun de bioxyde de manganèse. La liqueur est précipitée par l'acétate basique de plomb, en évitant l'emploi d'un trop grand excès, qui redissoudrait une partie du précipité. Celui-ci est formé surtout de carbonate de plomb et de sels à acides solubles, dont l'abondance varie avec la quantité du sel oxydant employé. Le précipité plombique étant séparé et lavé, on décompose la nouvelle liqueur par l'hydrogène sulfuré, en s'arrangeant de façon que la précipitation se fasse exactement (on peut réserver un peu de liqueur pour enlever l'excès d'acide sulfhydrique). Le sulfure de plomb étant enlevé, on a une liqueur acide, dans laquelle le nitrate de bioxyde de mercure détermine la formation d'un précipité blanc. On ajoute de ce sel et de l'eau de baryte successivement, jusqu'à ce que la liqueur, devenue presque neutre, ne donne plus de précipité par le sel mercuriel, ou mieux, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition d'eau de baryte détermine la formation d'un précipité jaune persistant.

Le précipité occupe un très-grand volume; on le recueille et on lave bien complétement à l'eau distillée. Pendant qu'il est encore humide, on le délaye dans l'eau et on le décompose par

l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de mercure étant séparé et lavé, on constate que la liqueur a une réaction très-acide : on la sature par le carbonate de baryte pur, employé en léger excès; la solution étant neutralisée, l'excès de carbonate de baryte est séparé par le filtre; après quoi on évapore au bain-marie : le résidu, tantôt cristallise, tantôt reste visqueux. Quoi qu'il en soit, on l'épuise par l'alcool à 95 degrés centésimaux, en s'aidant du pilon pour broyer et pulvériser la masse, qui durcit par ce traitement. La solution alcoolique évaporée à une douce chaleur laisse un résidu, qui, généralement, se prend en cristaux d'urée. Une solution concentrée de ce résidu se prend en masse de paillettes cristallines par l'acide nitrique, et ces cristaux, traités par le réactif de Millon, dégagent immédiatement, et déjà à froid, du gaz. Je vais donner les résultats de l'analyse du gaz dégagé en traitant le résidu de l'évaporation de la solution par le réactif de Millon, et ces analyses démontreront deux choses : la première que l'urée est réellement produite, la seconde qu'elle est mêlée, dans le résidu, avec une autre amide. Voici ces analyses; la première cloche contient le gaz le premier dégagé, la seconde le gaz recueilli à la fin de la réaction :

I. *Albumine de l'œuf.* Traitement par le procédé de la thèse, c'est-à-dire saturation fractionnée par l'acide sulfuriqne pendant l'action de l'hypermanganate.

Première cloche.		Seconde cloche.	
Volume du gaz.	35,6	Volume du gaz.	21,0
Après la potasse : azote.	25,4	Après la potasse : azote.	16,6
Acide carbonique.	10,2	Acide carbonique. . . .	4,4

II. *Albumine de l'œuf.* Traitement sans saturation.

Première cloche.		Seconde cloche.	
Volume du gaz.	36,4	Volume du gaz.	35,0
Après la potasse : azote.	24,4	Après la potasse : azote. .	20,8
Acide carbonique.	12,0	Acide carbonique.	14,2

La partie insoluble dans l'alcool, de ce traitement. dans les mêmes conditions, a donné :

Volume du gaz	40,
Après la potasse : azote.	36,0
Acide carbonique	4,0

III. *Même albumine.* Traitement dans lequel on n'a employé que 50 grammes d'hypermanganate pour 10 grammes d'albumine. On avait recueilli à part la partie du précipité mercurique formé à la fin, lorsque, les liqueurs étant presque neutres, le précipité formé était jaune.

Première cloche.		Seconde cloche.	
Volume du gaz.......	40	Volume du gaz......	21,0
Après la potasse : azote..	26	Après la potasse : azote..	13,8
Acide carbonique......	14	Acide carbonique.. ...	7,2

IV. *Fibrine de bœuf.* Traitement de 10 grammes de matière par 70 grammes d'hypermanganate de potasse, sans saturation par l'acide sulfurique.

Première cloche.		Seconde cloche.	
Volume du gaz......	38,0	Volume du gaz......	31,0
Après la potasse : azote..	25,4	Après la potasse : azote..	23,0
Acide carbonique.....	12,6	Acide carbonique.. ...	8,0

S'il y a des variations, si l'azote est généralement en excès, cela tient évidemment à ce que, outre l'urée, quelque autre composé amidé se forme; en effet, lorsque le résidu de l'évaporation cristallise, les cristaux sont toujours souillés d'un produit incristallisable, et c'est lui qui, à la fin, se décomposant à son tour, fournit l'azote que l'on retrouve en excès. Du reste, même avec l'urée de l'urine, on trouve ordinairement que la composition du gaz est telle, qu'il y a plus d'azote que n'en exige l'équation de la décomposition de l'urée par l'acide azoteux.

Partage d'une quantité limitée d'acide entre deux bases employées en excès;

Par M. Landrin.

Dans cette Note, je me propose d'étudier comment une quantité limitée d'acide se partage entre deux bases employées en excès. Mes premières recherches ont porté sur l'acide azotique.

Les deux bases que j'ai d'abord mises en contact avec cet acide sont l'oxyde de plomb (massicot) et l'oxyde de zinc. Voici comment étaient faites les expériences : on mélangeait intimement 10 grammes ou 5 grammes de chaque oxyde avec

100 centimètres cube d'eau, et, dans le liquide en agitation, on laissait tomber goutte à goutte 10 centimètres cubes d'une solution d'acide azotique, dont le titre était déterminé d'avance. On filtrait la liqueur, on lavait avec soin les oxydes non dissous et on dosait séparément dans la liqueur filtrée chacun des oxydes. J'ai ainsi obtenu les résultats suivants :

	Exp. n° 1.	Exp. n° 2.	Exp. n° 3.
Oxyde de zinc (ZnO). . . .	2,108	2,110	2,115
Oxyde de plomb (PbO). .	1,443	1,440	1,436
Acide azotique (AzO^5). . .	3,492	3,472	3,492
	7,043	7,042	7,042

De la moyenne de ces résultats, on déduit facilement, par le calcul, la composition en centièmes de la liqueur :

Oxyde de zinc.	29,93
Oxyde de plomb.	20,49
Acide azotique.	49,58
	100,00

Enfin, si l'on cherche comment s'est partagé l'acide azotique entre les deux bases, on trouve :

Acide azotique combiné à l'oxyde de zinc. . .	2,793
Acide azotique combiné à l'oxyde de plomb.	0,699

nombres qui sont entre eux comme 1 est à 4.

Ainsi la composition pour 100 montre que la somme des poids d'oxyde de zinc et d'oxyde de plomb combinés est sensiblement égale au poids de l'acide azotique que l'on a fait réagir, et que les quantités d'oxyde sont entre elles comme 2 est à 3. De plus, le calcul montre que, pour 1 équivalent d'oxyde de plomb, il y a 4 équivalents d'oxyde de zinc dissous.

Ayant voulu répéter ces expériences avec d'autres oxydes, j'ai pu facilement me convaincre que souvent un seul oxyde était attaqué par l'acide azotique et que la préparation de la base employée influençait la réaction (1). J'ai alors agi sur des

(1) C'est ainsi que l'acide azotique mis en présence d'un mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre n'attaque pas l'oxyde de cuivre, tandis qu'il décompose à la fois le carbonate de zinc et le carbonate de cuivre mélangés.

mélanges de carbonates au lieu d'employer des mélanges d'oxydes, et j'ai pu voir, en me basant sur les expériences précédentes, que la présence de l'acide carbonique ne changeait pas le partage de l'acide. En effet, en faisant réagir l'acide azotique sur un mélange de carbonate de plomb et de carbonate de zinc, j'ai trouvé les résultats suivants :

	Expér. n° 1.	Expér. n° 2.
Oxyde de plomb. . . .	1,440	1,550
Oxyde de zinc.	2,472	2,520
Acide azotique.	3,972	4,089
	7,884	8,159

Composition en centièmes :

Oxyde de plomb. . . .	18,27	18,99
Oxyde de zinc.	31,35	30,85
Acide carbonique. . . .	50,30	50,16
	100,00	100,00

Ce qui conduit sensiblement aux mêmes nombres que ceux trouvés plus haut pour les proportions équivalentes d'oxyde de zinc et d'oxyde de plomb dissous.

Ceci posé, j'ai trouvé les résultats suivants, en opérant sur divers mélanges de carbonates :

1° Carbonates d'oxyde de zinc et de baryte : pour 1 équivalent d'oxyde de zinc, il y a 2 équivalents de baryte dissous;

2° Carbonates d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre : pour 1 équivalent d'oxyde de cuivre, il y a 3 équivalents d'oxyde de zinc dissous;

3° Carbonates de chaux et d'oxyde de zinc : pour 1 équivalent d'oxyde de zinc, il y a 1 équivalent de chaux dissous;

4° Carbonates d'oxyde de zinc et d'oxyde de plomb : pour l'équivalent d'oxyde de plomb, il y a 4 équivalents d'oxyde de zinc dissous;

5° Carbonates d'oxyde de plomb et d'oxyde de cuivre : pour 3 équivalents d'oxyde de plomb, il y a 4 équivalents d'oxyde de cuivre dissous.

Ces résultats semblent montrer, dans le cas particulier où nous nous plaçons, que les proportions équivalentes d'oxydes

dissous sont entre elles comme des nombres très-simples : 1 est à 2, à 3, à 4; 3 est à 4, etc. De plus, il paraît exister une certaine relation entre la formation plus ou moins grande du sel et sa solubilité dans l'eau.

Dans une prochaine Communication, je me propose d'examiner si cette loi est générale et si elle s'applique aussi bien à d'autres acides, notamment aux acides sulfurique et chlorhydrique.

Sur une nouvelle combinaison phosphorée;

Par MM. L. Darmstaedter et A. Henninger.

Dans l'intention de préparer la cyanophosphide $CAzPhH^2$, nous avons fait réagir l'hydrogène phosphoré en solution éthérée sur le chlorure de cyanogène. La réaction se fait facilement à 100 degrés, et nous avons obtenu, après la distillation de l'éther, un liquide sirupeux qui se solidifie en l'abandonnant dans une atmosphère sèche.

La masse solide comprimée entre des feuilles de papier buvard et recristallisée dans l'éther, a fourni à l'analyse des chiffres correspondant à la formule

$$Ph \left\{ \begin{array}{l} CAz \\ C^2H^5 \\ H \end{array} \right.$$

Le nouveau corps, qui est la cyanéthylphosphide, cristallise en tables rhombiques, fondant de 49 à 50 degrés, volatiles sans décomposition. Il est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La réaction se fait donc comme nous l'avions supposé, avec cette différence qu'une molécule d'éther y prend part, comme l'indique l'équation suivante :

$$CAzCl + PhH^3 + (C^2H^5)^2O = CAzPhH(C^2H^5) + HCl + C^2H^5.OH.$$

La cyanéthylphosphide ne se forme qu'en petite quantité, ce qui nous a empêchés de donner une preuve directe de la pré-

sence de l'éthyle. Cependant, en la traitant par un mélange oxydant, nous avons constaté l'odeur de l'aldéhyde ou de l'acide acétique.

Nous avons, en outre, commencé à étudier l'action de l'hydrogène phosphoré sur le gaz chloroxycarbonique, sur l'éther acétique et quelques chlorures acides; nous espérons pouvoir présenter bientôt les résultats de ces expériences à l'Académie.

Ce travail a été fait dans le laboratoire de M. Wurtz.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur un empoisonnement au moyen de l'éther phosphoré;
par MM. MAROTTE et BOUCHARDAT.

Nous avons rendu compte dans ce journal (tome 10, page 322), d'un cas d'empoisonnement communiqué par M. le Dr Marotte à l'Académie de Médecine, et qui avait été déterminé par une potion composée de :

Éther phosphoré.	4	grammes.
Eau de menthe.	64	—
Sirop de gomme.	64	—

La formule de la potion phosphorée avait été prise dans les formulaires que les médecins ont le plus souvent à leur disposition. Or, en admettant comme exacte la proportion du phosphore indiquée par Soubeiran dans l'éther phosphoré, savoir : 70 centigrammes pour 100 grammes d'éther, la potion contenait 28 milligrammes de phosphore lorsque la dose de 5 à 10 gouttes d'éther phosphoré aurait été suffisante, ainsi que l'a indiqué M. le professeur Gubler.

Les mêmes réflexions s'appliquent à l'huile phosphorée. D'après les expériences récentes de M. Méhu, l'huile phosphorée du Codex renferme 1gr,20 de phosphore pour 100 grammes d'huile, c'est-à-dire environ un décigramme pour huit grammes. Or les formulaires donnent le spécimen d'une potion à prendre par cuillerée toutes les heures, contenant cette dose considérable d'huile phosphorée. Il est donc important, dit

M. le docteur Marotte, en terminant, de ne pas copier une formule toute faite, sans la contrôler, car sans cette précaution, on est la cause innocente d'accidents toxiques.

M. Bouchardat, à la suite de cette communication faite à l'Académie de médecine dans la séance du 1er février, a présenté les observations suivantes : les deux formules contenues dans mon formulaire ont été empruntées à l'ouvrage de Soubeiran ; elles ont été établies par lui, pour des études sur le phosphore instituées par Martin-Solon dans son service de l'hôpital Beaujon. A cette époque la thérapeutique du phosphore nous était surtout connue et sa posologie réglée par les nombreux documents réunis par Bayle. Or voici quelques-uns des renseignements qu'on y trouve :

Mentz administra le phosphore à la dose de 10 à 15 centigrammes. Bœnnekins le donna à la même dose. Weichard en prescrivit 10 centigrammes. Alphonse Leroy le donna à la même dose dans une cuillerée d'huile de lin, mêlée à deux onces de loock. Hufeland employa l'éther phosphoré à la dose de 100 gouttes, environ 4 grammes par jour. Remer attribue de merveilleux effets à une potion où intervenait le phosphore à la dose évidemment toxique de 40 centigrammes. Coindet rapporte des observations dans lesquelles il employa avec succès la solution huileuse de phosphore à des doses bien certainement trop considérables ; une cuillerée à café toutes les heures. Bayle, il est vrai, après avoir parlé de ces doses énormes dit : ces exemples ne doivent être cités que pour être hautement et sévèrement condamnés.

La potion contenant 8 grammes d'éther phosphoré renferme 5 centigrammes environ de phosphore, d'après Soubeiran, et celle à 8 grammes d'huile phosphorée ne contient d'après lui, qu'un demi centigramme de phosphore. Ces potions furent employées sans accidents dans le service de Martin-Solon.

Dans l'article qui précède ces formules, dit M. Bouchardat, j'ai fait mention que le phosphore est un poison très-violent, et qu'il ne faut jamais oublier que c'est un médicament très-dangereux qui exige les plus grandes précautions dans son emploi. La dose est de 1 à 10 milligrammes.

Le nouveau Codex a proscrit, et avec juste raison, par son

silence, l'éther phosphoré. En effet, la grande volatilité du véhicule rend cette préparation très-infidèle, pour un médicament aussi énergique que le phosphore; et nous croyons, comme le pense du reste M. Bouchardat, que le meilleur moyen d'administrer le phosphore est de le faire prendre dissous dans de l'huile et sous la forme de capsules, chaque capsule contenant rigoureusement un milligramme de phosphore. L'expérience a prouvé dans ces derniers temps, que 5 milligrammes de phosphore pouvaient être administrés dans les 24 heures, sans qu'il en résulte d'accidents.

Sur l'oxyde de fer soluble;
par M. Siébert.

Cet oxyde de fer se prépare en faisant dissoudre à froid du sucre dans une dissolution de nitrate de peroxyde de fer, et en y mêlant de l'ammoniaque liquide étendue et additionnée de sucre. La liqueur claire qui a été ainsi obtenue, est mêlée avec quatre ou cinq fois son volume d'alcool concentré; celui-ci détermine la séparation de flocons d'un brun jaunâtre, qu'on lave à l'alcool. Ce précipité, desséché, a été soumis à l'analyse, et on a reconnu qu'il renfermait 43,59 p. 100 d'oxyde de fer. Ce composé d'oxyde de fer et de sucre est une poudre brune, inodore, *insipide*, facilement soluble dans l'eau; à la température de l'ébullition, il est précipité de sa dissolution aqueuse.

Dissous dans l'eau, il ne donne pas les réactions du fer, ni par le ferrocyanure, ni par le sulfocyanure de potassium; le tannin produit un précipité au bout de quelque temps; le sulfhydrate d'ammoniaque en précipite le fer immédiatement; les acides, même les acides faibles, le décomposent, et alors le ferrocyanure de potassium y fait naître un précipité de bleu de Prusse.

On peut préparer avec ce composé un sirop ferrugineux d'une belle couleur rouge-brun, et qui n'a pas de saveur désagréable; cette manière d'administrer le fer présente des avantages réels. (*Journ. de Ch. méd.*)

Sur la préparation de la pommade à l'extrait de ratanhia, par M. MÉNAGER-DABIN.

La pommade avec l'extrait de ratanhia est préparée habituellement en mélangeant à l'axonge l'extrait finement pulvérisé, ou en dissolvant cet extrait dans l'eau, avant de l'incorporer au corps gras.

Le premier de ces procédés laisse beaucoup à désirer, car, si bien divisé que soit l'extrait, il donne toujours à la pommade une apparence grumeleuse.

Le second est préférable, mais il exige beaucoup de temps et fournit une pommade qui quelquefois rancit promptement. Le manuel opératoire auquel a recours M. Ménager-Dabin, produirait un bien meilleur résultat.

Il consiste à pulvériser finement l'extrait de ratanhia, à y ajouter son poids de glycérine très-pure, et à agiter vivement pendant quelques minutes. On mélange ensuite l'axonge, et on obtient ainsi une pommade très-lisse et qui se conserve longtemps. (*Journ. d'Anvers.*)

Sur la falsification du cachou; par M. de MEYER.

La meilleure méthode pour constater la falsification du cachou, serait, d'après M. de Meyer, le traitement de cette substance par l'éther. Le cachou de bonne qualité, après plusieurs traitements par l'éther, doit perdre 53 p. 100 de son poids, de manière que le résidu séché ne pèse que 47 p. 100 du poids du cachou employé.

Pommade antinévralgique.

Extrait de nicotiane.	4 grammes.
Cérat simple.	28 —

On mêle. En frictions matin et soir sur les régions affectées de douleurs névralgiques.

Si la névralgie est franchement intermittente, on réussira souvent à la faire cesser en administrant dans l'intervalle des accès

du sulfate ou du valérianate de quinine; et dans le cas où elle serait liée à la chlorose ou à l'anémie, on administrerait, après que les accès auraient été coupés, et pour en prévenir le retour, des préparations de fer et de quinquina.

Gargarisme astringent; par M. Kocrer.

Infusion de feuilles de sauge.	170	grammes.
Teinture de cachou.	8	—
Sirop de miel ou miel clarifié.	30	—

On mêle. Ce gargarisme est conseillé contre la salivation mercurielle et la stomatite aphtheuse. Le malade fera usage, en outre, de boissons délayantes, telles que la décoction de gruau coupée avec du lait ou du petit-lait.

Liniment calmant; par M. le D[r] Hébert.

Teinture d'opium.	Parties égales.
Éther sulfurique.	
Alcool camphré	

Mêlez.

L'éther renfermé dans le liniment dissout l'enduit sébacé de l'épiderme, rend ainsi l'absorption certaine, et les douleurs sont promptement calmées.

Traitement des engelures non ulcérées; par M. le D[r] Caffe.

On badigeonne les surfaces tuméfiées avec un pinceau en poil de blaireau, chargé de teinture d'iode au 30[e] degré de solution.

Très-souvent, et depuis plusieurs années, M. le D[r] Caffe fait usage de ce traitement si simple au lycée Napoléon.

Pansement de l'eczéma variqueux des jambes;
Par le D[r] Devergie.

Dextrine.	125	grammes.
Eau bouillante.	1000	—

Faites dissoudre.

Quand l'eczéma variqueux des jambes ne secrète plus sensi-

ment, on le couvre de compresses imbibées de la solution dextrine, et on maintient les compresses à l'aide d'une bande dérément serrée et plongée dans la même solution. L'application du bandage est renouvelée tous les quatre ou cinq jours.

Pommade résolutive; par le Dr Guéneau de Mussy.

Chlorhydrate d'ammoniaque.	2 grammes.
Camphre.	7 —
Axonge.	30 —

Mêlez.

Onctions, matin et soir, sur les ganglions enflammés, dans le d'adénite subaiguë. — Cataplasmes émollients; bains.

T. G.

HYGIÈNE PUBLIQUE.

Des moyens de détruire les miasmes contagieux des hôpitaux, tant dans l'air des salles, que dans celui qui est expulsé sur les villes par les différents systèmes de ventilation en usage;

Par M. C. Woestyn.

La mortalité considérable constatée dans les hôpitaux, l'impossibilité d'y faire certaines opérations chirurgicales qui réussissent habituellement dans d'autres locaux, l'influence fatale de ces établissements sur les quartiers voisins sont des vérités acceptées par toutes les personnes compétentes; l'importance du sujet que je vais traiter n'a donc pas besoin d'être démontrée, j'entrerai immédiatement en matière.

Tous les systèmes de ventilation en usage consistent dans l'introduction d'une proportion d'air frais dans les salles et dans l'évacuation d'une partie d'air vicié; les miasmes délétères et contagieux ne sont donc jamais détruits, mais simplement rejetés en partie sur la ville, où, dans les temps d'épidémie, ils produisent de véritables ravages.

MM. Pasteur et John Tyndall, dans leurs expériences sur la nature organique de la poussière atmosphérique, ont montré

que l'air des grandes villes en était chargé et que celui des campagnes n'en était pas exempt; ces particules flottantes sont extrêmement ténues et ne peuvent être rendues visibles que sous l'influence d'un faisceau lumineux intense.

Schwann, de Berlin, et Helmholtz ont signalé qu'en élevant la température de l'air on paralysait l'action de ces particules organiques, qu'une décoction de viande, par exemple, placée dans l'air élevé d'abord à une haute température, n'est jamais envahie par la putréfaction.

Suivant moi, les appareils de chauffage et de ventilation dans les hôpitaux devraient être absolument installés avec cette condition fondamentale, de brûler les germes organiques contenus dans l'air; je ferai observer que, dans les procédés modernes, ce but important a été complétement négligé, que généralement même l'air brûlé dans ces appareils de chauffage est pris au dehors. Les anciens systèmes de nos pères, où l'on chauffait chaque salle par un poêle ou une cheminée, avaient au moins l'avantage de détruire une partie des germes nuisibles.

Il conviendrait donc de brûler les éléments organiques contenus dans l'air des hôpitaux, soit à la sortie des salles, soit à l'issue générale dans la cheminée d'appel. Vu la ténuité de ces corpuscules, un rapide passage près d'une flamme fournira facilement ce résultat; pour que tout l'air empesté soit bien régulièrement grillé, il faut le faire filtrer à travers une section enflammée.

On devrait, en conséquence, donner à l'appareil de combustion la forme d'une grille à anneaux concentriques percés de trous latéralement et suffisamment écartés, pour que les flammes de deux cercles voisins pussent se rejoindre. L'air, dans son passage, même rapide, à travers une pareille section enflammée, perd toutes ses propriétés délétères. On peut vérifier ce fait par les moyens optiques dont M. Tyndall fit usage, ou bien encore par l'expérience suivante, très-simple et très-démonstrative : si l'on remplit un flacon de l'air qui a passé à travers une pareille grille enflammée, et qu'après y avoir introduit un morceau de viande on le bouche hermétiquement, on constate que cette dernière y peut demeurer plusieurs mois sans altération; tandis qu'en répétant la même expérience avec

de l'air pris simplement dans une chambre, la putréfaction se manifeste après quelques jours seulement.

On pourrait mettre un semblable appareil dans la cheminée générale d'appel, mais je conseillerais plutôt de disposer des poêles munis de ces grilles dans les différentes salles.

Ces poêles auraient la forme cylindrique, la grille devrait pouvoir à volonté se mettre au milieu ou à la partie supérieure du cylindre, suivant qu'on aurait besoin ou non de chauffer le poêle; des glaces, disposées devant ces grilles, permettraient que cet appareil de chauffage fût en même temps un système d'éclairage. J'ajouterai que l'installation de ce procédé serait peu coûteuse, que dans les grandes salles il serait profitable de multiplier ces appareils pour avoir une expulsion bien régulière de l'air vicié, que dans les lieux où se traitent les maladies les plus contagieuses on pourrait avoir une proportion plus grande d'appareils.

Les compagnies d'éclairage des villes devraient posséder de semblables grilles qui se pussent adapter aux appareils de chauffage des maisons des particuliers, pour activer la ventilation de la chambre des malades atteints d'affections contagieuses, et protéger ainsi les autres habitants de l'appartement. On comprend également qu'avec un changement facile dans la forme des becs d'éclairage, on puisse faire concourir ce dernier agent à la destruction des miasmes qui, dans les temps d'épidémie, viennent décimer les familles. L'appareil d'éclairage, s'il était placé en dehors de l'appartement à purifier, devrait avoir sa prise d'air ménagée dans la pièce; si, au contraire, il était à l'intérieur, il devrait être muni d'une cheminée communiquant au dehors.

Les considérations qui précèdent justifient la vieille coutume d'allumer de nombreux feux, que nous avons vu remettre en usage il y a quelques années à Marseille, lorsque le choléra y sévissait d'une façon terrible; une pareille croyance restée dans le souvenir de la population si souvent éprouvée par les épidémies de l'Orient démontre l'efficacité au moins partielle du moyen; on comprend que, dans ce cas, l'air chargé de miasmes, appelé de toutes parts vers les feux, vienne se purifier au contact des flammes.

Je me permettrai, à propos des épidémies si souvent provoquées par les navires, d'émettre le vœu suivant : l'administration devrait fournir aux navires suspects au point de vue sanitaire des appareils basés sur les principes que je viens de développer (au besoin même des petits poêles portatifs dont la grille serait recouverte de charbons incandescents), pour purifier en quelques heures l'air des cales et des chambres du bâtiment avant son arrivée dans le port.

M. Dumas fait remarquer, à l'occasion de cette communication, que, dans les cas d'épidémie, l'administration de l'Assistance publique, observant les prescriptions de la commission du choléra, soumet à une désinfection énergique l'air venant des salles de malades, réuni dans la chambre d'émission, au sommet du bâtiment. Cet air arrive donc, dans l'atmosphère, purifié de miasmes ou germes nuisibles.

M. Goldenberg adresse, par l'intermédiaire de M. le général Morin, un mémoire descriptif du système de ventilation appliqué aux meules et aux polissoirs des usines du Zornhoff, près Saverne.

En présentant ce mémoire à l'Académie, M. le général Morin s'exprime comme il suit :

L'Académie a déjà encouragé, en 1847, les améliorations introduites par MM. Peugeot, grands fabricants de quincaillerie, dans leurs usines d'Hérimoncourt, département du Doubs, pour soustraire les ouvriers aiguiseurs à l'action dangereuse de la poussière des meules de grès. Cette question importante n'a pas cessé, depuis 1841, d'éveiller aussi la sollicitude des officiers d'artillerie attachés aux manufactures d'armes, et des améliorations notables ont été, sous ce rapport, récemment encore apportées aux manufactures de Chatellerault et de Saint-Étienne.

Le moyen généralement en usage consiste à déterminer l'évacuation à l'extérieur de la poussière développée par les meules, soit pendant le travail, si l'on aiguise à sec, soit pendant le tournage ou riflage des meules dont on régularise la forme. On emploie à cet effet un ventilateur aspirant, dont l'action oblige

cette poussière à passer dans des canaux disposés sous les meules, et de là au dehors.

Non content de suivre l'exemple de ses prédécesseurs et d'imiter en partie les dispositions qu'ils avaient adoptées pour atteindre un but si désirable, M. Alfred Goldenberg, directeur des importantes usines du Zornhoff, près de Saverne, s'est attaché à les perfectionner sous divers rapports et à étendre l'usage aux polissoirs en bois, sur lesquels on achève l'aiguisage à l'aide de poussière d'émeri.

Il présente aujourd'hui à l'Académie, au concours au prix pour les arts insalubres, un mémoire et des dessins complets qui font connaître les améliorations qu'il a introduites et les résultats satisfaisants qu'il a obtenus.

Après avoir écarté les difficultés matérielles, souhaitons-lui de pouvoir maintenir des règles de service assez fermes pour vaincre la déplorable insouciance que les ouvriers apportent, malheureusement trop souvent, à se préserver eux-mêmes du danger permanent qui les menace et qui limite d'une manière si fatale la durée de leur existence.

MATIÈRE MÉDICALE.

Sur le maté ;

Par M. LACOUR, Pharmacien militaire.

Le maté, *Ilex paraguaiensis*, appartient à la famille des *Rhamnées*, son nom vient de la ressemblance du feuillage de l'espèce vulgaire avec celui de l'*Yeuse, ilex des Latins;* le genre ilex renferme des arbres à feuilles toujours vertes, habitant surtout l'Amérique septentrionale, les Canaries, le Japon, etc.

Le *maté* encore appelé *gongouha*, *thé du Paraguay*, *thé des Jésuites*, est un arbrisseau que Martins prit d'abord pour son *Cassine gongouha*, mais il ne tarda pas à reconnaître son erreur. Il doit ses noms français au pays où il fut d'abord trouvé et aux religieux qui le firent connaître et le propagè-

rent, tandis que celui de *gongouha* est une appellation de province ; il a été découvert depuis dans les bois de Curitiba au Brésil ; et de Saint-Hilaire a pu vérifier dans les quinconces plantés par les Jésuites eux-mêmes, son identité avec celui du Paraguay, et reconnaître que c'était un ilex, qu'il nomma d'abord *Ilex paraguaiensis*, mais qu'il désigna ensuite sous celui d'*Ilex maté*, du nom qu'il porte au Brésil. C'est un petit arbre très-glabre, à feuilles ovales cunéiformes, oblongues ou lancéolées, un peu obtuses, dont les dents assez longues sont un peu éloignées les unes des autres ; ses fruits sont des baies rougeâtres pédiculées, réunies par bouquets axillaires et paraissant comme à côtes lorsqu'elles sont sèches.

Les Espagnols et les habitants de l'Amérique du centre qui considèrent le maté comme le remède à tous les maux, font une très-grande consommation de ses feuilles en infusion, comme boisson stimulante ; ils la préparent en en remplissant, coupées en très-petits morceaux, une sorte de gourde, et versant de l'eau chaude dessus, qu'ils boivent avec un peu de sucre, au moyen d'un tube dont le bout qui plonge dans le liquide est globuleux et perforé de petits trous. Ils prennent cette infusion qu'ils nomment *maté*, quoiqu'elle ne soit pas très-agréable au goût d'abord, comme fortifiant, comme on boit des infusions de poivre, de thé, de coca, etc. Du reste, il y avait quelque confusion dans les auteurs sur la véritable plante appelée *Thé du Paraguay ;* les uns l'ont rapportée au *Cassine Paragua* (Linné, t. II, p. 131), d'autres à l'*Erythroxylon Peruvianum* (Wild, t. III, p. 148), d'autres au *Psoralea glandulosa.* Il paraît que l'on boit les infusions de ces différentes plantes comme celles de l'*Ilex maté,* dans l'Amérique du Sud ; ainsi que celle d'un *Luxemburgia* dont parle A. de Saint-Hilaire.

L'*Ilex vomitoria* encore appelé *Aiton apalachine*, *thé des Apalaches,* originaire de la Floride, de la Virginie et de la Caroline, a été longtemps confondu avec l'Ilex maté, mais ses baies sont douées de propriétés vomitives, si l'on en prend des quantités suffisantes.

Les Indiens du sud de l'Union font le plus grand cas de l'infusion de ses feuilles, préalablement grillées, et s'en servent comme d'un puissant diurétique contre les calculs, les douleurs

néphritiques, la goutte, etc., etc. Ils en font surtout usage lorsqu'ils vont à la guerre ; elle les excite, les enivre et produit sur eux les effets de l'opium, du chanvre sur les Indiens du nord ; des alcooliques parmi les habitants de l'Europe. Ils sont persuadés qu'elle apaise la faim. Le fait est qu'elle permet de rester un certain temps sans prendre de nourriture. M. Marvaud, médecin aide-major de première classe à l'hôpital militaire de Bordeaux, dans un mémoire récemment couronné par l'Académie des sciences, belles-lettres, etc., de cette ville, place le maté au nombre des substauces qui ralentissent la combustion organique, et, par suite, jouissent de propriétés antidénutritives. Pour lui, le maté produit les mêmes effets que l'alcool et la coca.

Le nom d'*Apalachine* a été donné à plus de plantes encore que celui de *Thé du Paraguay* ; Linné a cru que c'était le *Cassine Paragua*, Lamarck, le *Cassine Cariliniana*, d'autres l'*Ilex cassine* ; quelques-uns l'ont cru un *ceanothus*, un *prinos*, etc., etc. Au surplus, ces genres de la même famille sont si voisins les uns des autres que la méprise était facile et qu'elle est d'ailleurs presque innocente, puisque les propriétés de ces végétaux sont très-rapprochées aussi.

Je dois à l'obligeance de M. le docteur Marvaud, un échantillon de maté ; mais la quantité étant insuffisante, j'ai dû m'en procurer auprès d'un capitaine de navire ; c'est sur ce maté, nouvellement arrivé d'Amérique, que j'ai fait les expériences dont voici le résultat.

Distillé avec de l'eau le maté donne un hydrolat qui possède une saveur rappelant un peu celle de la menthe poivrée ; son odeur est celle d'une faible infusion de thé, comme l'eau distillée de menthe. Elle a un aspect opalin, et après un certain temps abandonne une très-petite quantité d'huile essentielle.

Après avoir filtré le résidu de la distillation, pour séparer les feuilles d'avec le liquide, je fis bouillir une seconde, puis une troisième fois ces feuilles avec de l'eau, je réunis les différents produits de la filtration, et obtins ainsi un liquide jaune verdâtre que j'évaporai jusqu'à consistance sirupeuse ; j'ajoutai alors de l'alcool à 85 degrés jusqu'à cessation de précipité, je filtrai et obtins 27 p. 100 d'un extrait jaune foncé, très-amer,

soluble en entier dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool à 85 degrés, insoluble dans l'éther. Cet extrait devait renfermer entre autres produits actifs, la *caféine*, principal but de mes recherches. Pour extraire la *caféine*, on peut avoir recours au moyen suivant : on fait dissoudre l'extrait dans de l'eau bouillante et l'on précipite par l'*acétate tribasique de plomb*; on sépare et on lave par décantation, on précipite le plomb en excès par l'hydrogène sulfuré, puis on réduit le liquide à consistance sirupeuse. La liqueur, en refroidissant, laisse déposer des cristaux de caféine sous forme d'aiguilles plus ou moins allongées et colorées en jaune foncé. Cette coloration est due aux matières empyreumatiques et aux sels que la solution peut encore contenir malgré la précipitation par l'acétate tribasique de plomb. En suivant cette marche j'ai obtenu 0,53 p. 100 de caféine cristallisée.

Ne voulant pas m'arrêter à ce procédé d'extraction de la caféine, j'eus recours au moyen suivant : j'introduisis 100 grammes de maté réduit en poudre, dans un appareil à déplacement, et je l'épuisai à plusieurs reprises par l'alcool à 85 degrés. Je précipitai la teinture obtenue par le sous-acétate de plomb; il se forma un précipité jaune clair que je séparai par filtration. J'enlevai l'excès de plomb en faisant arriver dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré. J'évaporai au quart de son volume la liqueur ainsi débarrassée du plomb, et après l'avoir neutralisée par la potasse, je l'abandonnai au repos pendant quatre jours. J'obtins ainsi de magnifiques aiguilles de caféine, beaucoup moins colorées que par la méthode précédente. Les eaux mères concentrées de nouveau fournirent une nouvelle quantité de cristaux, mais moins beaux que les précédents. Par ce procédé j'ai obtenu 1gr,35 p. 100 de caféine, quantité qui me permet de garantir les soins apportés dans les détails du procédé employé.

L'infusion produite par l'action de 250 grammes d'eau bouillante sur 10 grammes de feuilles de maté est jaune foncé; son odeur est tout à fait celle d'une forte infusion de thé; sa saveur est amère et très-astringente. L'alcool ne la précipite pas. Les acides donnent avec elle un précipité blanc grisâtre et les alcalis la brunissent, surtout l'ammoniaque.

Avec l'eau de chaux elle donne un précipité vert. Les sels de protoxyde et de sesquioxyde de fer déterminent un abondant précipité vert, qui se redissout lorsqu'on verse un acide dans la liqueur; avec les sels de cuivre on a un précipité vert peu sensible, mais dès qu'on ajoute à la liqueur de la potasse caustique au vingtième, il se forme un magnifique précipité vert pomme. L'acétate tribasique de plomb détermine un précipité jaune clair, et les sels de zinc un précipité blanc grisâtre. La noix de galle et la gélatine ne fournissent aucun précipité. On doit remarquer que ces caractères ont la plus grande analogie avec ceux que présente l'infusion de café; ce qui porte à croire que le tannin qui existe en assez forte proportion dans les feuilles de l'*Ilex paraguaiensis*, est de la même nature que celui du *café*.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 4 MAI 1870.

Présidence de M. Mialhe.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

La Société reçoit : une lettre de M. Léon Soubeiran qui présente comme candidat au titre de membre correspondant étranger M. John Elliot Howard, auteur de travaux remarquables sur les quinquinas. Une commission composée de MM. Planchon, Regnauld et Soubeiran, est chargée de faire un rapport sur cette candidature.

M. Malbranche, président de la Société libre des pharmaciens de Rouen, demande à la Société son avis sur la vente des eaux minérales par des personnes non munies de diplôme de pharmacien. La Société pense que les eaux minérales sont de véritables médicaments, et qu'à ce titre elles ne devraient être vendues que par des pharmaciens. Mais il existe à Paris plusieurs établissements autorisés en vertu d'une ordonnance royale de 1823, dans lesquels les eaux minérales sont journellement débitées au public par des personnes étrangères à la pharmacie. La Société donne néanmoins l'appui moral de son

adhésion au principe que la Société libre des pharmaciens de Rouen est disposée à soutenir.

M. L. Soubeiran offre à la Société un spécimen d'écorce du *cinchona calysaya* provenant des premiers essais de culture au Mexique. M. Delondre a trouvé dans ces écorces 1gr,15 de quinine p. 100 et 0gr,95 d'autres alcaloïdes. Les feuilles ne renferment pour ainsi dire pas d'alcaloïdes.

M. Jeannel présente à la Société, de la part de M. Micé de Bordeaux, une brochure sur la *Notation chimique*.

M. St. Martin présente : 1° un échantillon d'une matière résinoïde odorante, fusible à 32 degrés, qu'il a obtenue en soumettant à la distillation aqueuse de la racine d'iris de Florence. 1 gramme de ce produit suffit pour communiquer une odeur de violette à 12 kilogrammes de sucre en poudre; — 2° Des rhizômes de curcuma entièrement frais; — 3° Une petite pharmacie japonaise sous la forme d'un étui à compartiments.

M. Marais fait remarquer que le principe odorant de l'iris s'obtient très-bien au moyen du sulfure de carbone pur, en se conformant aux recommandations de Millon. L'iris au contact de l'eau, surtout si ce contact est prolongé, perd assez rapidement son odeur suave de violette.

La Société reçoit les ouvrages imprimés suivants : 1° un mémoire de M. Lebaigue sur la présence du manganèse dans les vins; — 2° Un programme de concours de la Société de médecine du Nord. Un prix de 300 francs est proposé pour le meilleur mémoire inédit sur un sujet de pharmacie ou de chimie médicale. Les mémoires doivent être envoyés dans la forme académique à l'un des secrétaires de la Société avant le 1er octobre 1871 ; — 3° Un compte rendu de la Société de bienfaisance pour l'enseignement des bègues indigents, par M. Terme, député; — 4° Le compte rendu de la Société de prévoyance des pharmaciens de la Seine pour 1869-1870; — 5° Le compte rendu de l'Association générale pharmaceutique de Bruxelles; — 6° *El Restaurador farmaceutico*; — 7° *Revista farmaceutica* de Buenos-Ayres; — 8° *Journal de pharmacia* de Lisbonne; — 9° *The Chimist and Druggist*; — 10° *Pharmaceutical Journal*; — 11° Le Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux; — 12° Le Bulletin de la Société de pharmacie de Bruxelles; —

13° Le Journal de chimie médicale; — 14° Le Journal de pharmacie et de chimie; — 15° Le Journal de pharmacie d'Anvers; — 16° La Revue de l'instruction publique; — 17° Une brochure sur les appareils destinés aux hernies, par M. Raynal.

M. Béchamp, membre correspondant, entretient la Société de ses nombreuses recherches sur la fermentation lactique et sur la fermentation butyrique, sur l'influence que les microzymas exercent à l'égard de ces fermentations, et sur la présence de ces organismes dans la craie brute. A la suite de cette intéressante communication, M. Béchamp reçoit les vives félicitations de ses collègues.

M. Julien (Alphonse) est élu membre résidant de la Société à l'unanimité des voix.

La Société nomme membres correspondants MM. J. Collins, de Londres; Van Pelt, d'Anvers; Olislaeger d'Anvers.

M. Collas présente des échantillons de fer réduit par l'électricité, sous la forme de plaques brillantes sur l'une de leurs faces; ces plaques se laissent assez facilement briser par la pression des doigts. Ce fer a besoin d'être pulvérisé et porphyrisé avant d'être employé par les malades.

M. Coulier présente au nom de M. Brénier, de Montmorand, consul de France à Shanghaï, un médicament chinois qui est le *sphæria sinensis* de Berkeley, ou *cordyceps* de Fries, ou *torrubia* de Tulasne.

M. Jeannel lit un rapport sur un *projet d'association scientifique et fraternelle des sociétés de pharmacie de France.* Ce rapport donne lieu à une discussion à laquelle prennent part MM. Bussy, Grassi, Dubail, Vuaflart et Roucher. La Société, considérant que les conclusions de ce rapport entraînent une modification à son règlement, décide qu'il y aura convocation d'une assemblée extraordinaire pour la prochaine séance de juin, à l'effet de discuter et de voter sur cette modification.

M. Planchon lit un repport sur la candidature de M. John Attfield, professeur de chimie à Londres, comme membre correspondant étranger.

La séance est levée à quatre heures et demie.

COUR IMPÉRIALE DE PARIS.

Le négociant qui s'engage à fournir des vins naturels et qui livre des vins ayant subi un plâtrage et une addition de matière colorante peut être actionné en résolution de la vente et en dommages-intérêts.

Le 9 décembre 1866, M. Klein, distillateur et négociant en vins à Brie-Comte-Robert, soumissionna la fourniture de vin destiné à la consommation des malades et des pensionnaires de l'hospice, au prix de 38 francs l'hectolitre. Ce vin devait être naturel, des crûs de l'Hérault ou du Bordelais; mais au lieu de vin naturel, il livra des vins de l'Hérault ayant subi le *plâtrage*. Le maire de Brie intenta une action en résolution du marché et en dommages-intérêts contre M. Klein.

Le fournisseur prétendit que le plâtrage ne saurait constituer une falsification, mais le tribunal civil de Melun, après une expertise préalable, annula l'adjudication et condamna M. Klein aux dommages-intérêts envers l'hospice de Brie.

M. Klein a interjeté appel de ce jugement, mais la Cour impériale, par un arrêt du 18 mars dernier, a confirmé ce jugement.

Voici quelques considérants de cet arrêt :

Considérant que le cahier des charges portait que le vin serait en nature de vin rouge des crûs de l'Hérault ou du Bordelais;

Que les termes de ce cahier des charges, le caractère particulier de la fourniture destinée à la consommation d'un hospice, c'est-à-dire à l'alimentation de malades, d'infirmes et de vieillards, impliquait nécessairement l'obligation de livrer un vin naturel, pur de toute substance étrangère capable d'en altérer ou d'en modifier, en quoi que ce soit, les propriétés ou les qualités constitutives;

Considérant que le vin livré par Klein à l'hospice de Brie avait subi la manipulation connue sous le nom de plâtrage, et qu'il contenait, en outre, dans une certaine proportion, une

matière colorante particulière, étrangère à la composition naturelle du vin;

Que vainement allègue-t-on que l'usage de plâtrer le vin serait devenu presque général dans quelques départements du midi de la France et notamment dans le département de l'Hérault;

Que cet usage, fût-il universel et même toléré par l'administration supérieure, il ne s'ensuivrait point que l'addition du plâtre introduit dans le vin ne constituât pas un élément étranger à des propriétés naturelles;

Qu'il ne s'agit point ici de décider si cette manipulation serait frauduleuse....., mais simplement d'apprécier si le vin qui a subi l'opération du plâtrage..... peut être considéré comme un vin naturel et franc, présentant les qualités voulues par le cahier des charges;

Considérant que la Cour n'a point à rechercher s'il est vrai de dire, en thèse générale, que le plâtrage des vins du Midi constitue une opération inoffensive....., sans aucun inconvénient pour la santé publique;

Qu'il serait dangereux, toutefois, d'admettre sans réserve une pareille affirmation;

Que les vins plâtrés sont absolument proscrits par l'administration générale de l'Assistance publique, à Paris;

Que divers accidents se sont manifestés à l'hospice de Brie à la suite de l'usage qui a été fait du vin dont il s'agit, soit par les sœurs hospitalières, soit par les vieillards pensionnaires de l'hospice; que ces accidents ont cessé dès que l'usage de ce vin a été suspendu;

Que le vin incriminé non-seulement n'était ni naturel ni pur, mais qu'en outre et en fait, contrairement à l'avis exprimé par les experts, il contenait des éléments nuisibles à la santé;

Que dans de telles circonstances, c'est avec raison que les premiers juges ont déclaré que le vin fourni par Klein ne remplissait pas les conditions de son adjudication, etc.;

Confirme, avec amende et dépens. P.

BIBLIOGRAPHIE.

Rapport méthodique sur les progrès de la chimie organique pure, en 1868; par M. le professeur MICÉ (1).

Les progrès de la chimie organique, la variété des notations, les diverses nomenclatures et le nombre si considérable des travaux originaux donnent un prix tout particulier aux rapports annuels dont M. Micé vient d'entreprendre la publication. Celui de 1868, que j'ai sous les yeux, est concis et cependant assez détaillé pour dispenser le plus souvent les professeurs de haut enseignement de consulter les nombreux recueils scientifiques qui renferment tous les détails des mémoires.

Le rapport de 1868 forme un volume in-8° de 446 pages, contenant un résumé de tous les travaux de chimie publiés dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, les *Annales de chimie et de physique*, le *Journal de pharmacie et de chimie*, le *Bulletin de la Société chimique*, etc.

Les faits nouveaux observés pendant cette année sont classés d'après un ordre méthodique et forment trois grandes divisions : 1° les corps homologues ou séries; 2° les corps isologues ou condensations; 3° les corps à classer. La première division comprend des généralités sur l'homologie, les hydrocarbures, les alcools, les aldhéydes, les acides, les acides sulfoconjugués, les tannins et les composés azotés. — La deuxième division est consacrée aux amides et aux familles méthylique, éthylique, vinylique, propionique, allylique, œnanthylique, benzoïque, caprylique, cinnamique, naphtalique, etc. Enfin, dans la troisième, l'auteur a résumé ce qui a été publié sur les résines, sur diverses familles végétales, telles que les légumineuses, les rubiacées, les polygonées, les graminées, sur les matières organisées, comme la cellulose, la chlorophylle et les matières

(1) Chez J.-B. Baillère et fils.

albuminoïdes, et enfin sur le sang, l'urine, la bile, le lait, la respiration, etc.

Le rapport de M. Micé est rédigé avec soin; il sera très-utilement consulté par tous les hommes qui cultivent la science, et il deviendra le *vade-mecum* des professeurs de chimie. P.

CHRONIQUE. — VARIÉTÉS.

Mode de préparation du cachou de l'acacia catechu, par J. Léon Soubeiran. — D'après M. Claude Dumaine (*Journ. of the agric. and hortic. Soc. of India*, t. I, p. 399, 1869) on coupe, vers janvier, les pieds de la variété rouge de l'*acacia catechu*, en laissant un chicot de six pouces à un pied de haut, pour la végétation ultérieure. On écorce et on coupe le bois du tronc en minces fragments; les branches ne servent, en général, qu'à brûler. On transporte le bois préparé dans un centre d'opération où un certain nombre de vases (*gharrech*) de terre sont disposés en ligne, un peu inclinés sur un côté et munis à leur ouverture d'une large feuille à travers laquelle le liquide coule pour se rendre dans un vase plus petit. On met dans chaque vase du bois et trois quarts d'eau, et on expose à un feu vif; à l'ébullition, l'eau s'échappe et arrive à travers la feuille dans le petit vase; mais on la remet en contact du bois, jusqu'à ce qu'elle soit suffisamment chargée de ses principes, ce qui est indiqué par la consistance sirupeuse qu'elle a prise. On fait alors bouillir le liquide, pendant deux ou trois heures, sur un feu vif; pour abréger le travail et obtenir la consistance voulue, les naturels versent le liquide sur des nattes couvertes de cendres de bouse de vache et le mêlent avec. Cette opération, qui se fait toujours dans les forêts, n'est que rarement pratiquée sur la varieté blanche de l'*acacia catechu*. L. S.

Empoisonnement par la belladone. — Appelé auprès d'une vieille dame qui avait eu recours à un charlatan et qui

avait été empoisonnée par une préparation de belladone que celui-ci lui avait administrée, le Dr Drake, qui ne vit la malade que quatre heures après l'ingestion du poison, et la trouva en proie à des vomissements répétés, administra un demi-grain d'acétate de morphine, et répéta la dose de demi-heure en demi-heure jusqu'à ce que la dilatation des pupilles eût cessé, ce qui n'arriva qu'après la troisième dose; il continua l'acétate de morphine à des intervalles plus éloignés jusqu'à ce que la raison fût entièrement revenue, c'est-à-dire environ quinze heures après la première dose. Cette observation parut au Dr Drake venir à l'appui de l'antagonisme de la belladone et de l'opium, question aujourd'hui très-controversée. (*Chicago medical Journal. — Medical Press and circular*, 6 août 1870.)

J. L. S.

Sophistication du tabac à priser. — Le Dr Cameron, professeur d'hygiène à Dublin, ayant examiné un grand nombre d'échantillons de tabac à priser, a trouvé que presque tous renfermaient des sels alcalins, dans une proportion qui variait de 10 à 50 p. 100. Ce fait est dû, suivant lui, à ce que la loi sur la sophistication du tabac qui admet la présence de 1 p. 100 de chaux, est muette sur la quantité de sels alcalins que la poudre peut contenir, alors qu'on n'aurait pas autorisé d'autre mélange que celui de quelques matières odoriférantes. Il résulte des recherches du Dr Cameron qu'on introduit aussi dans le tabac à priser une matière, désignée sous les noms de *shorli* et *returus*, qui est la matière pulvérulente que laissent tomber les feuilles de nicotiane et qui est composée de silice, d'alumine et d'oxyde de fer. (*Medical Press and circular*, 6 août 1870.)

J. L. S.

— Il vient d'être créé à l'École de médecine de Bordeaux quatre emplois de suppléants : deux pour les chaires de clinique et de pathologie médicales, un pour celles de chirurgie et d'accouchements, et un pour les chaires d'histoire naturelle, de thérapeutique et de matière médicale.

— M. Leudet, ancien professeur et ancien directeur de l'École secondaire de médecine et de pharmacie de Rouen, est nommé professeur et directeur honoraire de ladite école.

— **École préparatoire de médecine et de pharmacie d'Angers.** M. Dezanneau, professeur de pharmacie et de toxicologie, est nommé professeur de physiologie à ladite école. (Chaire nouvelle.)

M. Legludic, professeur-adjoint de matière médicale et de thérapeutique à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie d'Angers, est nommé professeur titulaire d'histoire naturelle et matière médicale à la même école.

M. Bahuaud, suppléant pour les chaires de pharmacie et de toxicologie, à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie d'Angers, est nommé professeur titulaire de chimie appliquée à la médecine et à la pharmacie, à la même école. (Chaire nouvelle.)

M. Raimbault, suppléant spécialement attaché à la chaire de pharmacie et toxicologie de l'École préparatoire de médecine et de pharmacie d'Angers, est nommé professeur titulaire de pharmacie à la même école.

— **École préparatoire de médecine et de pharmacie de Rennes.** M. Regnault, professeur-adjoint pour la chaire d'anatomie et physiologie à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie de Rennes, est nommé professeur titulaire de la chaire d'histoire naturelle et matière médicale à ladite école.

M. Bellamy, suppléant pour les chaires de pharmacie et toxicologie, à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie de Rennes, est nommé professeur titulaire pour la chaire de chimie appliquée à la médecine et à la pharmacie à la même école. (Chaire nouvelle.)

— **Prix proposés.** L'Académie des sciences, lettres et beaux-arts de Belgique met au concours pour 1871, les questions suivantes :

I. Étude des courants électriques, basée, autant que possible, sur de nouvelles expériences : médaille d'or de 600 fr.

II. Fixer par de nouvelles recherches la place que doivent

occuper dans la série naturelle des familles végétales, les genres *licopodium*, *sclaginella*, *psilotum*, *tmesipteris* et *phyllogossum* : médaille d'or de 800 fr.

III. On demande de nouvelles recherches pour établir la composition et les rapports mutuels des substances albuminoïdes : médaille d'or de 1,000 fr.

Écrits en latin, français ou allemand, les mémoires doivent être adressés *franco* à M. Quetelet, secrétaire perpétuel, avant le 1er juin 1871.

— **Prix obtenu**. M. Filhol, de Toulouse, a obtenu la médaille d'or pour son travail sur les eaux des Pyrénées, au concours des sociétés savantes, à la Sorbonne. On sait que M. Filhol, ancien pharmacien, officier de la Légion d'honneur, correspondant de l'Académie de médecine, est maire de Toulouse

— **Concours pour l'internat en pharmacie des hôpitaux de Paris.**

Liste des élèves nommés d'après l'ordre des nominations.

MM.	MM.	MM.
1. Lemeland.	14. Troquemé.	27. Chardon.
2. Zanret.	15. Desvilles.	28. Vachey.
3. Thomas.	16. Blanchard.	29. Forterre.
4. Dubois.	17. Lacourte.	30. Andréoletti.
5. Gigon.	18. Barbot.	31. Sœure.
6. Grandin.	19. Paré.	32. Barbarin.
7. Bruant.	20. Duvernay.	33. Fournier.
8. Clermont.	21. Dutertre.	34. Gros.
9. Choinard.	22. Lescot.	35. Garanger.
10. Collas.	23. Lecerf.	36. Lebel.
11. Gay.	24. Mourot.	37. Mutin.
12. Jourdanne.	25. Pilloult.	38. Cœur-de-Roy.
13. Viguier.	26. Bénard.	39. Bardel.

— **Concours pour les prix des hôpitaux**. Noms des lauréats.

1er prix, médaille d'or, M. Rabourdin. Accessit, M. Lextrait.

1er prix, médaille d'argent, M. Portes. Accessit, M. Delarue.

Première mention honorable, M. Thibault.

Deuxième mention honorable, M. Collin.

— **Société de pharmacie de Bordeaux.** M. Jaurès, pharmacien très-distingué de Bordeaux, récemment enlevé à la science et à sa famille, a légué, par son testament, une somme de 500 fr. destinée à être distribuée par les soins de la Société aux confrères malheureux qu'elle aurait jugés dignes de ce secours. P. A. C.

Influence de la lumière sur la sensitive; par M. PAUL BERT. (*Extrait.*) — Lorsqu'une sensitive endormie est soumise pendant quelque temps à l'influence d'une lumière intense, elle commence ses mouvements de réveil et étale ses folioles alors même que la lumière a été déjà enlevée. — Si l'on maintient une sensitive dans l'obscurité continue, les oscillations périodiques des pétioles primaires se troublent et diminuent, et ces pétioles finissent par devenir immobiles : ils sont alors abaissés. Peu avant ou peu après cette immobilité, ils deviennent insensibles. Si l'on emploie, au contraire, un éclairage continu, l'immobilité des pétioles arrive également, mais ils sont relevés presque au maximum. Leur sensibilité est alors extrême. — Si l'on coupe sur une sensitive des feuilles d'âge égal, leurs folioles se ferment aussitôt pour se rouvrir à peu près en même temps. Mais si on les distribue une à une dans autant de lanternes faites de verres diversement colorés, on voit qu'elles se rouvrent après des intervalles de temps très-inégaux. Celle de la lanterne blanche se rouvre la première, celle de la lanterne noire la dernière. La sensitive violette, c'est-à-dire placée dans la lanterne violette, se rouvre presque en même temps que la blanche, la bleue ensuite; la verte et la rouge presque aussi tardivement que la noire. — Si l'on place une sensitive dans une lanterne mi-partie rouge et mi-partie bleue, les folioles se tournent, en s'étalant, du côté du bleu. — Quand des sensitives entières sont placées dans les lanternes dont il s'agit, elles présentent, dès le lendemain, des aspects très-différents. Les pétioles des sensitives rouge, jaune, verte, sont plus dressés, et leurs folioles plus rapprochées que celles de la sensitive blanche; le contraire a lieu pour les sensitives bleue et violette, dont les pétioles s'abaissent et les folioles s'étalent. Après un temps qui varie suivant la tempéra-

ture, la saison, etc., la sensitive noire devient insensible, puis meurt. La verte se comporte de même quelques jours après. Les autres paraissent vivre indéfiniment. Cependant, à l'exception de la blanche, elles ne grandissent guère.

REVUE MÉDICALE.

Note sur la température des nouveau-nés; par M. Andral.

Lorsqu'en 1824, dans le mémorable ouvrage où il traite de l'influence des agents physiques sur la vie, W. Edwards eut annoncé qu'il avait trouvé chez dix enfants, âgés de quelques heures à deux jours, une température moyenne inférieure à celle des autres âges, ce résultat fut donné par lui et accepté comme une loi, que trois observations de Despretz vinrent appuyer plus tard.

Vingt ans après qu'eurent paru les recherches de W. Edwards sur ce sujet, M. H. Roger, dans son excellent travail sur la température des enfants, annonçait qu'il avait trouvé chez vingt enfants, âgés d'une minute à deux jours, 36°,6, comme moyenne de leur température, moyenne de beaucoup supérieure à celle qu'avait indiquée Edwards, à savoir : 34°,7; c'est entre cinq et trente minutes de vie extra-utérine que M. Roger a trouvé les chiffres les plus bas, tandis que chez les enfants qui ont vingt-quatre heures et plus d'existence, ses observations nous montrent que la température est devenue semblable à celle de l'adulte, avec ses variations connues.

Mais ce ne sont pas là les seuls documents que possède la science sur la question dont il s'agit. Ainsi John Davy (*Transact. philosoph.*, t. LXIV) a établi, d'après cinq observations, que pendant les douze premières heures qui suivent l'accouchement, la température du nouveau-né est au moins égale et peut-être supérieure à celle de l'adulte. Baerensprung, dont je ne connais le travail que par ce qu'en dit M. Longet dans son *Traité de physiologie* (t. II, p. 522), a trouvé que chez trente-

sept enfants naissants, la température prise dans le rectum était de 37°,8, se maintenant ensuite à 37 degrés environ.

Il suit de cet ensemble de faits que les annales de la science contiennent trois solutions différentes sur la question de la chaleur du corps chez les nouveau-nés; d'après certains de ces faits, elle serait inférieure à celle qu'on observe aux autres époques de la vie; d'après d'autres faits, elle lui serait égale; d'après d'autres enfin, son infériorité, réelle pendant un très-court espace de temps seulement, succéderait à son élévation, qui aurait lieu au moment même de la naissance et ne serait que passagère.

La question de l'état de la température chez l'enfant naissant ne me semble donc pas devoir être regardée comme aussi complétement résolue que l'on est généralement porté à le penser. Ayant eu occasion de recueillir quelques observations sur ce sujet, je viens les communiquer à l'Académie. Ces observations portent sur quinze enfants dont la température fut examinée une ou plusieurs fois depuis le moment de leur naissance jusqu'à la vingt-deuxième heure de leur existance extra-utérine (1).

Chez six de ces enfants, la température fut recherchée trois fois, d'abord au moment même où ils venaient au monde, puis de quinze à trente minutes après leur naissance, et enfin entre la huitième et la douzième heure. Dans ces six cas, la température, prise dans l'aisselle, m'a présenté les chiffres inscrits dans le tableau suivant :

1er cas :	0m (naissance),	38°,4 ;	20m	après,	37°,9 :	12h	après,	37°,5 ;
2e	—	38°,8 ;	15m	—	37°,5 ;	12h	—	37°.1 ;
3e	—	38°,2 ;	30m	—	37°,6 ;	12h	—	37°,3 ;
4e	—	38°,1 ;	20m	—	37°,7 ;	8h	—	37°,2 ;
5e	—	37°,8 ,	30m	—	37°,3 ;	12h	—	37°,3 ;
6e	—	36°,7 ;	15m	—	36°,5 ;	8h	—	36°,3 ;

(1) Dix de ces enfants ont été examinés par moi, dans mon service comme dans ceux de mes collègues, à l'hôpital de la Charité. Les observations relatives aux cinq autres ont été recueillies à l'Hôtel-Dieu, par un de mes internes les plus distingués, qu'une mort prématurée a enlevé à la science, M. Racle, qui me les a remises pour avoir leur place dans ce travail, que je commençais alors et auquel les circonstances m'ont empêché de donner, par l'observation d'un grand nombre de faits, toute l'extension que j'aurais désirée.

Dans ces six cas, on voit la température, au moment de la naissance, dépasser cinq fois la limite supérieure physiologique de l'adulte, et s'abaisser une seule fois un peu au-dessous de la moyenne de celle-ci, mais sans descendre au-dessous de la limite inférieure normale; puis entre la quinzième minute et la douzième heure, on trouve la température moins élevée qu'au moment de la naissance, mais n'étant pas inférieure à celle de l'adulte; dans le sixième cas, elle est, à l'instant de la naissance, dans les limites physiologiques de celle de l'adulte, et entre la quinzième minute et la huitième heure, on la trouve dans les limites inférieures extrêmes de la température aux autres âges.

Pourquoi cette température toujours plus élevée au moment où l'enfant quitte le sein de sa mère, qu'elle ne l'est quelques minutes après? Dans aucun cas elle ne fut liée à celle de la mère, dont le chiffre le plus élevé, dans ces six cas, fut 37°,9, et le plus bas 37°,6; en examinant dans chacun d'eux la température de l'enfant et celle de la mère, on ne trouve aucun rapport entre elles; on n'émettrait qu'une hypothèse, en attribuant cette élévation de la température au moment de la naissance à une disposition de l'enfant à produire alors plus de chaleur, disposition qui disparaîtrait bientôt après; le contraire pourrait être plutôt supposé, car la fonction respiratoire ne doit pas vraisemblablement acquérir tout à coup, dans ce moment de transition, son entier développement. M. Roger avait déjà annoncé que l'enfant qui naît à une température supérieure à celle qu'il aura, en supposant l'état physiologique, à une autre époque de son existence, et il s'était demandé si ce n'était pas la chaleur utérine qui, communiquée à l'enfant et conservée par lui pendant les premiers instants de sa vie indépendante, ne serait pas la cause de cet excès de température qui, à d'autres âges, serait un commencement de température morbide; mais les faits lui manquaient pour répondre à cette question. J'ai à en citer quelques uns qui me paraissent propres à lui apporter quelque lumière, et qui semblent montrer qu'effectivement la chaleur en excès de l'enfant naissant ne lui appartient pas, mais lui est donnée par le milieu qu'il vient de quitter, c'est-à-dire par l'utérus. Le tableau suivant présente à étudier quatre cas (1), dans les-

(1) Recueillis par M. Racle.

quels la température de l'utérus fut prise dans son fond, en même temps que celle de la mère le fut dans l'aisselle :

	Température de l'utérus.	Température de l'enfant à sa naissance.
1er cas.	38°,7	37°,3
2e cas.	38°,5	38°,4
3e cas.	38°,3	38°,1
4e cas.	56°,7	36°,7

On peut voir dans trois de ces cas que la température de l'enfant, sensiblement plus élevée qu'elle ne le sera plus tard, suit une ascension proportionnelle à celle de la température utérine, lui étant d'ailleurs constamment toujours un peu inférieure; dans le quatrième cas, la température de l'enfant n'est plus aussi élevée; elle se montre ce qu'elle est souvent chez l'adulte, mais aussi celle de l'utérus est moins haute, de telle sorte que ce quatrième cas vient très-bien confirmer l'opinion que le degré de la première est lié à celui de la seconde.

J'ai maintenant à parler de neuf autres cas dans lesquels la température axillaire de l'enfant ne fut constatée qu'une seule fois, et seulement à partir de la trentième minute de la naissance jusqu'à la vingt-deuxième heure.

Chez deux enfants dont la température fut prise une demi-heure après leur venue au monde, elle fut chez l'un de 35°,6, et chez l'autre de 36°,2. Chez un autre, elle était, deux heures après la naissance, de 36°,8, et chez un quatrième, examiné entre la sixième et la septième heure, elle était de 37°,1.

Enfin, chez cinq autres enfants qui reçurent le thermomètre dans leur aisselle entre la seizième et la vingt-deuxième heure, la température oscilla entre 36°,9 et 37°,5.

Les faits qui précèdent peuvent se résumer de la manière suivante :

Toutes les fois que la température axillaire de l'enfant a été examinée immédiatement après sa naissance, on l'a trouvée, dans trois cas sur quatre, aussi élevée qu'elle l'est chez un adulte qui a la fièvre. On doit regarder comme extrêmement probable, comme je l'ai dit, que c'est de l'utérus que vient cet excès de chaleur.

Une demi-heure après la naissance, elle était chez deux en-

fants au-dessous de la limite inférieure de la température normale de l'adulte ; chez l'un cet abaissement était très-léger, et chez l'autre assez notable. Encore faut-il remarquer ici qu'il y a quelques adultes qui, par exception, peuvent, quoique présentant toutes les conditions de la santé, n'offrir à l'aisselle, comme le premier de ces enfants, que 36°,2, et même 36 degrés.

A partir de la deuxième heure après la naissance jusqu'à la vingt-deuxième, la température a toujours été semblable à celle de l'adulte, n'étant ni plus forte ni plus faible, et en présentant toutes les variations physiologiques. Elle a alors, en effet, oscillé dans sept cas, entre 36°,8 et 37°,5.

Ainsi les faits rassemblés dans ce travail, corroborés par ceux qu'ont rapportés John Davy, Baerensprung et H. Roger, prouvent contre l'opinion que l'on a déduite de ceux observés par W. Edwards et Despretz, qu'une fois passée la première demi-heure de la vie extra-utérine, la température humaine est semblable à celle de l'adulte. Je pense donc qu'on ne saurait accepter que comme l'expression de quelques cas particuliers, et non comme la représentation d'une loi générale, cette opinion, généralement répandue, d'après laquelle on admet une température plus basse chez les enfants pendant les deux premiers jours qui suivent la naissance.

Mais dire que très-peu de temps après qu'ils ont vu le jour, les enfants présentent la température de l'adulte, ce n'est pas nier l'influence fatale, malheureusement trop prouvée, que le refroidissement exerce sur les nouveau-nés, qui sont d'ailleurs également impressionnés d'une manière fâcheuse par les très-hautes températures atmosphériques, comme l'ont prouvé les recherches statistiques de Villermé (1). Les pernicieux effets que les petits enfants éprouvent du froid peuvent dépendre de bien d'autres conditions de leur organisation, que d'une infériorité de température qui n'existe plus au bout d'un temps très-court après la naissance.

Cette température plus basse que présente l'enfant pendant la première demi-heure seulement de sa vie extra-utérine, et

(1) *Annales d'Hygiène publique et de Médecine légale*, t. II, p. 291.

que remplace au bout de ce temps la température des âges suivants, doit-elle être attribuée à ce qu'alors la fonction respiratoire n'a pas encore acquis tout son développement, et est encore imparfaite? Je serais porté à le penser plutôt que de la faire dépendre d'un refroidissement tout accidentel que produiraient chez l'enfant l'évaporation du liquide amniotique qui baigne sa peau, ainsi qu'on se l'est demandé, ou l'impression du milieu moins chaud dans lequel il arrive.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Réactifs des alcalis; par M. R. Bœttger (1). — L'extrait de racine d'orcanette constitue une très-belle matière colorante rouge que les alcalis bleuissent énergiquement (2). M. Bœttger considère cette réaction comme beaucoup plus sensible que toutes celles connues. En imprégnant d'une dissolution d'extrait d'orcanette des bandelettes de papier Berzélius, il fait un papier réactif d'une sensibilité extrême. Imbibé d'eau, ce papier permet, par exemple, de reconnaître, dans le gaz d'éclairage, dans la fumée de tabac, etc., des traces d'ammoniaque autrement insensibles. Le même papier fait avec de la couleur convenablement bleuie par un alcali jouit d'une égale sensibilité pour reconnaître les acides.

L'an dernier on a conseillé l'emploi pour cet usage d'une matière colorante contenue dans les feuilles du *Coleus verschaffelti*. Cette dernière, d'une conservation difficile, serait moins sensible que la couleur de l'orcanette.

Préparation par voie sèche de l'acide silicique cris-

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 451.

(2) Cette réaction avait été observée par Pelletier (*Bulletin de pharmacie*, 1814, p. 445).

tallisé; par M. G. Rose (1). — Dans l'une de ses dernières revues (voir cette série, t. IX, p. 316), Nicklès signalait une fort intéressante découverte de M. Von Rath, celle du dimorphisme de l'acide silicique. Ce savant a, en effet, observé des cristaux d'acide silicique, formés par voie ignée puisqu'ils constituaient des géodes dans un trachyte, et dont la forme, bien qu'hexagonale comme celle du quartz, est cependant incompatible avec cette dernière. Le nom de *tridymite* a été donné à ces cristaux que l'on a trouvés depuis dans différentes roches d'origine ignée, et notamment dans les trachytes du mont Dore. Or la densité de la tridymite est égale à 2,312 en moyenne, c'est-à-dire très-voisine de celle (2,311) que prennent, d'après d'anciennes expériences de Henri Rose, la silice artificielle, le cristal de roche, l'opale, etc., quand, après les avoir pulvérisés, on les chauffe pendant longtemps à la température d'un four à porcelaine. Cette coïncidence semblait indiquer une transformation dans ces conditions du quartz en tridymite, ou autrement dit un passage de l'acide silicique dimorphe de l'une de ses formes à l'autre. C'est là ce que M. Gust. Rose vient d'établir.

Ayant fait un mélange intime de trois parties de sel de phosphore (phosphate double de soude et d'ammoniaque) avec une partie de feldspath adulaire (silicate double d'alumine et de potasse) et l'ayant chauffé dans un creuset de biscuit à la température d'un four à porcelaine, il a obtenu une masse fondue. Celle-ci, traitée par l'acide chlorhydrique chaud, lui a donné une liqueur qui abandonne par le repos une certaine quantité de petits cristaux incolores que l'on peut séparer par filtration et laver. Ces cristaux ne sont autre chose que de l'acide silicique cristallisé, de la tridymite artificielle. Ils présentent exactement les mêmes caractères physiques que la tridymite naturelle : même forme cristalline, mêmes propriétés optiques, même densité, etc.

Ayant remplacé le feldspath par de la silice amorphe préparée du silicate de soude, M. G. Rose a obtenu le même résultat. D'ailleurs si la nature de l'acide silicique peut être

(1) *Berick der Deutsche chemische Gesellschafft*, t. II, p. 388.

variée, il en est de même des dissolvants : ainsi le sel de phosphore a pu être remplacé par du carbonate de soude, par de la wollastonite (silicate de chaux fusible) sans que le résultat ait été modifié. Le borax lui-même a pu être employé sans entraîner aucun changement. Ce point était particulièrement intéressant à établir. On sait que l'*acide titanique* cristallise sous deux formes différentes suivant qu'il se dépose de sa solution dans le sel de phosphore ou de sa solution dans le borax : dans le premier cas il reproduit l'*anatase* et le *rutile* dans le second; il était donc possible de croire qu'en substituant le borax au sel de phosphore, on reproduirait artificiellement, non plus la tridymite, mais le quartz. On vient de voir que l'expérience a établi le contraire.

Il y a plus : Henry Rose a observé avons-nous dit, que si l'on chauffe dans un four à porcelaine des fragments volumineux de cristal de roche, ils ne subissent aucune modification, mais que si l'on opère de même avec le même corps pulvérisé ou avec un acide silicique pulvérulent quelconque, une modification se produit : la substance n'ayant pas été fondue n'affecte ni l'une ni l'autre des formes cristallines de l'acide silicique, mais elle possède du moins sensiblement la densité 2,312 de la tridymite. Lorsqu'on a employé du quartz, sa densité (2,651) s'est abaissée; lorsqu'on a employé de la silice pulvérulente, sa densité (2,2) s'est au contraire élevée.

De ces faits et d'autres antérieurement observés, il résulte que l'acide silicique, connu sous trois états différents : quarz, tridymite et opale, n'a pu être reproduit artificiellement que sous deux de ces états : sous forme d'opale par fusion, et sous forme de tridymite par cristallisation, soit au moyen d'une fusion incomplète, soit en le laissant déposer d'une de ses dissolutions obtenues à température élevée.

Remarquons, en terminant, que ces observations présentent, au point de vue de la formation des minéraux au sein de la terre, un intérêt considérable.

Recherche du phosphore au moyen du magnésium; par M. D. Schönn (1). — Pour rechercher le phosphore dans

(1) *Zeitschrift fur analytische Chemie*, 1869, p. 53.

les matières organiques, l'auteur propose la méthode suivante. Après avoir transformé la substance en charbon par les méthodes connues, il la mélange avec la moitié de son volume de magnésium en poudre et chauffe le mélange dans un tube fermé à une de ses extrémités, en ayant soin d'éviter les projections pendant la réaction. Si l'on opère dans un endroit sombre sur la matière renfermant du phosphore, on voit le tube s'éclairer de lueurs assez marquées, et la paroi du verre se tache de phosphore rouge pendant que la plus grande partie du métalloïde cherché se combine au magnésium pour donner un phosphure. Le tube étant alors refroidi, il suffit d'y introduire une petite quantité d'eau pour avoir un dégagement d'hydrogène phosphoré facile à caractériser.

Préparation de l'hydrate de chloral; par MM. A. Martius et Mendelssohn-Bartholdy (1), D. Muller, R. Paul (2) et J. Thomsen (3). — En Allemagne comme en France, la découverte de M. Liebreich sur les propriétés hypnotiques de l'hydrate de chloral a entraîné un grand nombre de chimistes à s'occuper de cette substance, devenue tout à coup importante.

MM. Martius et Mendelssohn-Bartholdy se sont bornés à faire usage du procédé de M. Dumas pour préparer le chloral, puis à hydrater celui-ci. Ils donnent une description de l'hydrate de chloral, qui concorde parfaitement avec celle de M. Personne, rapportée plus haut.

MM. Müller et Paul, ainsi que M. Thomsen, les premiers à Vienne et le second à Berlin, ont fait usage du procédé indiqué à Paris presque en même temps par M. Roussin. Le corps qu'ils ont obtenu et qu'ils décrivent doit donc être, comme M. Personne l'a montré, de l'alcoolate de chloral et non de l'hydrate; il suffit, d'ailleurs, pour s'en convaincre de comparer les propriétés de leur produit à celles de l'alcoolate de chloral pour constater l'identité.

(1) *Bericht der deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 353.
(2) *Chemisches central Blatt*, 1869, p. 1037 et 1870, p. 31.
(3) *Chemisches central Blatt*, 1869, p. 1038.

Sur la cytisine; par M. Aug. HUSEMANN (1). — Il y a quelque temps l'auteur, en collaboration avec M. Marmé, a découvert un nouvel alcaloïde, la cytisine, dans les semences du *Cytisus Laburnum*. Il fait connaître maintenant le mode de préparation et les propriétés de cette substance.

Pour l'obtenir, on fait macérer pendant quarante-huit heures les semences concassées dans de l'eau aiguisée d'acide sulfurique; la liqueur filtrée, neutralisée par la chaux, précipitée par l'acétate de plomb et débarrassée par l'acide sulfhydrique de l'acétate de plomb en excès, est neutralisée de nouveau par le carbonate de soude et évaporée. Lorsqu'il ne reste plus qu'un petit volume de liqueur, on précipite par une solution de tannin, tout en maintenant le mélange alcalin plutôt qu'acide. Le précipité blanc floconneux obtenu ayant été lavé rapidement, est délayé dans de l'eau, et le mélange chauffé au bain marie avec de la litharge jusqu'à ce qu'il ne se colore plus par le perchlorure de fer. Dans ces conditions, il est desséché puis traité par l'alcool. Ce dernier, filtré et évaporé, fournit un sirop qui, traité par l'acide azotique concentré et additionné de 6 à 8 volumes d'alcool, laisse séparer par le refroidissement d'abord des matières résineuses, puis de beaux cristaux d'azotate de cytisine que l'on purifie. Pour avoir l'alcali lui-même, on mélange le nitrate desséché et pulvérisé avec une solution de potasse extrêmement concentrée et on chauffe jusqu'à ce que la cytisine se sépare sous forme d'une matière huileuse. Après un lavage à l'eau et un second traitement à la potasse, on la lave une seconde fois à l'eau et on l'expose à un courant de gaz carbonique destiné à transformer en carbonate la potasse libre qu'elle retient. Il suffit alors de la dissoudre dans l'alcool absolu, d'évaporer la liqueur en consistance sirupeuse, et de laisser refroidir pour voir l'alcaloïde se solidifier en une masse cristallisée.

L'auteur représente la composition de la cytisine par la formule $C^{40}H^{27}Az^{3}O^{2}$. Cette base n'est pas déliquescente; elle possède une saveur amère et ensuite caustique; elle fond à 154°,5 et se sublime à une température plus élevée en aiguilles dont

(1) *Zeitschrift für Chemie*, 1869, p. 677.

la longueur dépasse parfois un centimètre. Dans l'eau et dans l'alcool aqueux elle se dissout presque en toutes proportions; elle est, au contraire, à peu près insoluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone. Elle constitue l'un des alcalis végétaux les plus énergiques, elle déplace dès la température ordinaire l'ammoniaque de ses combinaisons salines. Le nitrate constitue des prismes renfermant quatre équivalents d'eau de cristallisation. Le chlorhydrate, sel facilement soluble dans l'eau, peut également être obtenu cristallisé. Les autres sels à acides minéraux cristallisent difficilement ou même ne cristallisent pas. L'auteur a préparé également les sels doubles de platine, de mercure et d'or.

La solution du nitrate de cytisine précipite, même lorsqu'elle est extrêmement étendue, l'iodure double de mercure et de potassium. L'iodure de potassium iodaré donne avec elle un précipité rouge brun d'abord amorphe qui devient ensuite cristallin. L'eau bromée la précipite en jaune orange, même à l'état de dilution extrême. L'eau chlorée est sans action. L'acide sulfurique concentré ne colore pas la cytisine: si l'on projette dans le mélange des fragments de bichromate de potasse, il se colore d'abord en jaune, puis en brun sale, et enfin en vert; si c'est de l'acide nitrique que l'on ajoute, la masse devient jaune orangé.

Cet alcaloïde se trouve dans toutes les parties de la plante, à l'exception du bois; les semences paraissent en être particulièrement riches. Le *Cytisus laburnum* n'est pas la seule plante qui le renferme : on l'a rencontré également dans toutes les plantes du genre *Cytisus* qui ont été examinées.

M. Marmé a étudié ses propriétés physiologiques. Il provoque facilement les vomissements. Quelques décigrammes administrés, par injection sous-cutanée, à un gros chien, lui donnent la mort : le poison agit par asphyxie, de telle manière qu'en pratiquant pendant une demi-heure ou une heure la respiration artificielle, on peut combattre avec succès les effets du toxique.

Préparation de l'acide urique; par M. Wolcott Gibbs(1). — La source la plus abondante d'acide urique, le guano, ne peut guère être employée pour la préparation de cet acide à cause de l'extrême difficulté avec laquelle on parvient à obtenir un produit pur et incolore. L'auteur obtient avec l'acide urique impur et fortement coloré du guano de l'acide urique pur, en le dissolvant dans la potasse caustique, ajoutant 5 p. 100 de bichromate de potasse, faisant bouillir quelques instants et filtrant après avoir étendu d'eau et agité avec du noir animal. Il suffit d'ajouter de l'acide chlorhydrique à la solution alcaline pour avoir de l'acide urique fort peu coloré qu'une ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique donne tout à fait incolore.

Identité de la buxine, de la bébirine, de la pélosine et de la paricine; par M. F. A. Fluckiger (2). — Rodie de Demerara a découvert dans le *Nectandra Rodiæi*, arbre de la Guyane vulgairement appelé *bébéeru*, un alcali auquel on a donné depuis des noms divers : *bébéerine*, *bibirine*, *bébirine*, etc.

En 1838, Wiggers a extrait de la racine de pareira-brava, *Cissampelos pareira*, un alcaloïde qu'il a désigné sous le nom de *pélosine* et qui fut étudié un peu plus tard par M. Bœdeker. Ce dernier chimiste soupçonna l'identité de la pélosine avec la bébirine. Depuis on a extrait le même alcali du *Botryopsis platyphylla*.

En 1845, Winckler a découvert dans certaines écorces de quinquina venues du Para, et dont la nature n'a jamais été bien déterminée, un alcali auquel il donna d'abord le nom de *paricine*, et qu'il rapprocha plus tard de la bébirine.

Enfin en 1860, Wals a extrait du buis, *Buxus sempervirens*, un alcaloïde qu'il appela *buxine*, et qu'il reconnut bientôt comme identique avec la bébirine.

M. Flückiger a repris l'étude de ces alcaloïdes, et la conclusion de son travail est qu'il ne peut exister aucun doute sur

---

(1) *Silliman's American Journal*, t. XLVIII, p. 215.
(2) *Archiv. der pharmacie*, t. CXLI, p. 97.

leur identité : les différences signalées par les auteurs tiennent uniquement à l'impureté des produits employés. Il propose de donner à cet alcali, quelle que soit son origine, le nom de *buxine*.

Séparation des deux alcools amyliques de fermentation; par MM. E. T. Chapman et M. H. Smith (1). — On sait que l'alcool amylique que l'on retire des alcools provenant de diverses fermentations est un mélange en proportions variables de deux alcools amyliques différents, l'un optiquement inactif, l'autre doué d'un pouvoir rotatoire à gauche assez considérable. Ces deux corps ayant des points d'ébullition très-voisins, ne peuvent pas être isolés l'un de l'autre par la distillation fractionnée. M. Pasteur a réussi à les séparer en profitant des différences de solubilités qui existent entre leurs amylsulfates de baryte. Toutefois, cette méthode de séparation est délicate et pénible; aussi le procédé très-simple de MM. Chapman et Smith, s'il est efficace, présente-t-il un certain intérêt. Il est basé sur ce fait que si l'on soumet à la distillation le mélange des deux alcools saturé de certains sels, l'alcool amylique optiquement actif passe le premier. Voici comment les auteurs conseillent d'opérer :

On fait bouillir le mélange avec un excès de carbonate de soude sec, puis le liquide saturé de sel est introduit dans une cornue et chauffé au bain d'huile jusque vers 200°. Tout d'abord l'alcool distille facilement, plus difficilement ensuite, enfin la masse se solidifie et il ne distille plus que des traces de liquide. Le résidu additionné d'eau et distillé fournit de l'alcool amylique dont le pouvoir rotatoire n'est plus que moitié de ce qu'il était primitivement. De nouvelles opérations répétées sur lui finissent par le donner tout à fait inactif.

JUNGFLEISCH.

---

(1) *Proceedings of the royal Society*, t. XVII, p. 308.

JOURNAL

DE PHARMACIE

ET DE CHIMIE.

QUATRIÈME SÉRIE.

TOME DOUZIÈME.

Paris. — Imprimerie Cusset et Ce, rue Racine, 26.

JOURNAL

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE

PAR

MM. BUSSY, F. BOUDET, CAP,
BOUTRON-CHARLARD, FREMY, BUIGNET, GOBLEY, LÉON SOUBEIRAN,
POGGIALE ET REGNAULD,

CONTENANT

LES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS,

UNE REVUE MÉDICALE

Par M. le Docteur VIGLA,

ET

UNE REVUE DES TRAVAUX CHIMIQUES PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. JUNGFLEISCH

CORRESPONDANTS :

DURAND, à Philadelphie.
GIRARDIN, à Clermont.
MORIN, à Genève.
SOBRERO, à Turin.
C. CALVERT, à Manchester.
J. LIEBIG, à Munich.
REDWOOD, à Londres.
MALAGUTI, à Rennes.
DE VRIJ, à La Haye.
CHRISTISON, à Édimbourg.

Quatrième série.

TOME DOUZIÈME.

PARIS,
VICTOR MASSON ET FILS,
PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE.

1870

JOURNAL

DE PHARMACIE

ET DE CHIMIE.

IVe SÉRIE. — TOME XII. — ANNÉE 1870, IIe PARTIE.

Note sur la réduction de l'acide azoteux par les métaux; par M. EDM. FREMY.

L'Académie se rappelle peut-être que, dans une communication précédente sur l'acide azoteux (10 janvier 1870), j'ai annoncé la production d'un corps possédant des propriétés réductives énergiques et qui prend naissance lorsque l'acide azoteux ou les azotites sont soumis à l'action de l'hydrogène, de l'acide sulfhydrique, de l'acide sulfureux, des métaux alcalins, du zinc, de l'étain, etc.

Il m'avait été impossible de déterminer immédiatement la nature de ce corps et de savoir s'il avait pour composition AzO^2H^2, comme le pensait M. Maumené, dont la publication sur ce sujet m'a été fort utile, parce que les méthodes que j'ai d'abord employées ne produisaient que des quantités très-faibles du composé que je voulais étudier.

Je suis arrivé récemment à former avec facilité le dérivé réducteur de l'acide azoteux; j'ai pu alors apprécier nettement ses caractères et sa nature. J'ai reconnu que ce corps jouit de propriétés basiques très-marquées; je le prépare par la méthode suivante : je traite l'étain par l'acide chlorhydrique concentré en déterminant l'action chimique par une faible élévation de

température; lorsque l'hydrogène se produit en abondance, j'ajoute dans la liqueur soit de l'acide azoteux, soit des azotites ou plus simplement de l'acide azotique; je précipite le protoxyde d'étain par un excès d'ammoniaque; j'évapore la liqueur à sec au bain-marie ou dans le vide; je reprends à plusieurs reprises le résidu solide par l'alcool absolu qui dissout le chlorhydrate de la base.

Les circonstances de production de cette substance basique et son mode de préparation devaient me faire penser qu'elle n'était autre que l'oxyammoniaque, dont on doit la découverte importante à M. Lossen : la formule de l'oxyammoniaque AzH^3O^2, que l'on peut écrire de la manière suivante AzH^2O,HO, démontre du reste que l'oxyammoniaque peut être considérée comme un hydrate d'acide azoteux dans lequel les deux équivalents d'oxygène sont remplacés par l'hydrogène : la formation de l'oxyammoniaque dans la réduction par l'hydrogène de l'acide azoteux et des azotites se comprend donc facilement.

Mais pour éclaircir cette question, qui prenait ainsi une grande simplicité, deux points restaient à résoudre.

La substance basique que j'avais produite d'abord avec l'acide azoteux et les azotites était caractérisée par un pouvoir réducteur très-développé; les sels neutres et acides, produits par cette base, décomposaient immédiatement le permanganate de potasse et l'acide iodique. Le pouvoir réducteur de ces sels augmentait beaucoup lorsqu'on mettait la base en liberté au moyen d'un alcali : on obtenait ainsi des liqueurs réduisant les sels de cuivre, de mercure, d'argent et d'or.

Or, dans les extraits du travail de M. Lossen et dans les publications des divers chimistes qui ont étudié l'oxyammoniaque, il n'est pas fait mention des propriétés réductives de cette substance.

La base que j'avais obtenue était-elle donc différente de celle de M. Lossen?

Aidé par un jeune chimiste, M. Maudet, qui m'assiste dans ces recherches avec beaucoup d'intelligence, j'ai répété les expériences de M. Lossen; j'ai préparé l'oxyammoniaque par la méthode qu'il a décrite, en faisant agir un mélange d'acide chlorhydrique et d'étain sur l'éther azotique de l'esprit de bois;

j'ai obtenu ainsi une base présentant tous les caractères de celle que j'avais produite avec l'acide azoteux, et qui possédait comme elle un pouvoir réducteur énergique.

Le second point à examiner se rapportait au dégagement de protoxyde d'azote, que j'avais constaté en soumettant à l'action de la chaleur le corps réducteur qui se produit dans l'action de l'amalgame de sodium sur les azotites.

Ce caractère n'appartient pas à l'oxyammoniaque, qui, lorsqu'on la chauffe, ne dégage pas de protoxyde d'azote, mais de l'azote.

J'ai eu l'idée de rechercher si le dégagement de protoxyde d'azote que j'avais observé dans les circonstances que j'ai signalées ne serait pas dû à un phénomène étranger à la décomposition de l'oxyammoniaque.

Reprenant alors l'étude de la réduction des azotates et des azotites par l'amalgame de sodium, j'ai constaté une série de faits qui se trouvent entièrement d'accord avec ceux que notre savant confrère M. H. Sainte-Claire Deville a observés dans ces derniers temps.

J'ai reconnu que lorsqu'on traite un azotate par de l'amalgame de sodium, la première modification que l'on observe est la transformation de l'azotate en azotite; ensuite, par l'action d'un excès d'amalgame, l'azotite donne naissance à de l'oxyammoniaque et en même temps à de l'azote et à du protoxyde d'azote; ce dernier gaz reste en dissolution dans le liquide alcalin.

Le protoxyde d'azote que j'ai obtenu en faisant bouillir la liqueur résultant de l'action de l'amalgame de sodium sur les azotites s'était donc produit dans la première phase de la réaction; il était simplement en dissolution dans l'eau et ne provenait pas de la décomposition de l'oxyammoniaque.

Je me suis assuré, du reste, par des expériences variées, que le protoxyde d'azote, produit dans les circonstances que je viens d'indiquer, pouvait être séparé de la liqueur réductive, sans altérer ses propriétés.

Toutes ces expériences, qui m'ont occupé pendant longtemps, peuvent être résumées en deux mots : l'oxyammoniaque est un produit constant de la réduction de l'acide azoteux et des azotites.

Sur la cause de l'inégalité des pertes d'acide oxalique dans le voisinage des pôles; nature de l'acide oxalique en dissolution dans l'eau;

Par M. Bourgoin.

Lorsque le courant traverse de l'eau acidulée, bien que la quantité d'acide électrolysé soit la même pour chaque pôle, néanmoins les quantités d'acide que l'on retrouve à la fin de l'expérience dans chaque compartiment sont très-variables. On peut distinguer les cas suivants :

Premier cas. — L'acide se concentre régulièrement au pôle positif. A cette catégorie appartiennent les acides sulfurique, phosphorique, azotique, acétique, succinique, benzoïque, camphorique, etc. Tantôt l'acide se retrouve en totalité à la fin de l'expérience, comme dans le cas de l'acide sulfurique; tantôt une certaine quantité d'acide est détruite, soit par réduction, comme cela a lieu pour l'acide azotique; soit par oxydation, comme on le remarque pour les acides organiques en général.

Deuxième cas. — La perte est nulle au pôle positif. C'est ce qui a lieu pour l'acide formique, par exemple, la moitié de l'acide électrolysé se régénérant dans le compartiment positif.

Troisième cas. — Les deux compartiments s'appauvrissent en même temps. Exemples : acides lactique, citrique, tartrique, et en général tous les acides très-oxydables;

Lorsque l'on opère sur un de ces derniers acides, c'est ordinairement le compartiment négatif qui éprouve la perte la plus grande, sans doute par la raison qu'une partie de l'acide électrolysé se régénère au pôle positif. Il y a cependant une exception à cette dernière règle, c'est celle qui a trait à l'acide oxalique : les deux compartiments s'appauvrissent, mais la perte la plus grande a lieu dans le compartiment positif. La présente Note a pour objet de faire connaître la cause à laquelle il faut attribuer ce singulier phénomène.

Plusieurs expériences concordantes ont été exécutées de la manière suivante : une solution aqueuse d'acide oxalique, divisée en deux parties égales, a été électrolysée de manière à

recueillir tout l'hydrogène qui se dégage; à la fin de chaque expérience, les liquides de chaque compartiment ont été séparés, puis analysés. Voici le détail de l'une de ces opérations :

Solution d'acide oxalique. . . { Compartiment positif. 30^{cc} / » négatif. 30^{cc}

1° En considérant le gaz dégagé, on trouve :

Gaz hydrogène recueilli.	$140^{cc},5$
Température.	10°
Pression corrigée.	$0^m,759$

On a donc pour le poids du gaz :

$$P = 0{,}0000896 \times 140{,}5 \frac{1}{1 + (0{,}00366 \times 10)} \frac{0{,}759 - 0{,}0091}{0{,}76} = 0{,}012;$$

2° Quant à l'acide,

0,494 (SHO^4), ayant exigé pour la saturation. . . .		388,5	div. de baryte,
la solution négative a exigé	avant l'expérience. . .	1071,0	»
	après »	993,0	»

Comme il n'y a aucune complication dans le compartiment négatif, ainsi qu'on le verra plus loin, le nombre de divisions électrolysées est égal à 2 (1071 — 993) = 156; d'où l'on déduit

$$C^4H^2O^8 = \frac{90 \times 0{,}494 \times 156}{98 \times 388{,}5} = 0{,}1824,$$

$$H^2 = \frac{2 \times 0{,}1824}{90} = 0{,}004.$$

Il résulte de là que la quantité d'hydrogène contenue dans l'acide électrolysé est exactement trois fois plus faible que celle qui a été obtenue directement; d'où il suit que le groupement qui a subi l'action du courant n'est pas $C^4H^2O^8$, mais bien $C^4H^2O^82H^2O^2$:

$$C^4H^2O^82H^2O^2 = \underbrace{(2C^2O^4 + 2O^2)}_{\text{Pôle positif.}} + \underbrace{3H^2}_{\text{Pôle négatif.}} \quad (1).$$

(1) H = 1; C = 6; O = 8.

Comme il ne se dégage que de l'acide carbonique pur au pôle positif, pendant toute la durée de l'expérience, on en conclut que l'oxygène mis en liberté brûle une quantité correspondante d'acide oxalique :

$$2(C^4H^2O^8 2H^2O^2) + 2O^2 = 4C^2O^4 + 6H^2O^2.$$

Ainsi s'explique l'appauvrissement plus rapide du compartiment positif.

D'après l'équation précédente, les quantités d'acide qui disparaissent sont entre elles dans le rapport de 3 à 1. C'est une conséquence qui se vérifie par expérience avec une grande exactitude, comme le prouve l'exemple suivant :

Acide contenu dans chaque compartiment. . . .		6,90	
Après l'expérience	Compartiment positif. . . .	1,90	
	» négatif. . . .	5,25	
Perte d'acide	Compartiment positif.	6,90 — 1,90 = 5,00. . .	3
	» négatif.	6,90 — 5,25 = 1,65. . .	1

D'après M. E. Royer (1), de l'acide formique prend naissance par suite de l'action du courant intrapilaire sur une solution aqueuse d'acide oxalique; rien de semblable ne s'observe dans les expériences que je viens de décrire.

En résumé, lorsque l'on fait passer le courant à travers une solution d'acide oxalique, le groupement qui se décompose est $C^4H^2O^8 2H^2O^2$, et telle est la nature de l'acide oxalique en dissolution dans l'eau.

Ces recherches ont été faites au laboratoire de M. Berthelot, à l'École de pharmacie de Paris.

De l'action de l'ammoniaque sur la lécithine;

Par M. Gobley.

Dans de précédentes recherches, j'ai étudié les modifications qu'éprouve la lécithine en présence des acides et des alcalis

(1) *Comptes rendus*, 1860, 2ᵉ semestre, p. 1375.

minéraux, soit que cette substance ait été retirée du jaune d'œuf ou de la matière cérébrale, soit qu'elle ait été fournie par la bile ou par le sang.

Dans le travail que je présente aujourd'hui, j'ai cherché à déterminer comment cette curieuse substance se comporte sous l'influence de l'ammoniaque.

Lorsqu'on fait un mélange à parties égales de lécithine et d'ammoniaque liquide, et qu'après l'avoir agité, on le laisse en contact pendant un mois, on reconnaît, au bout de ce temps, que la lécithine a subi des changements profonds. Pour les constater, il faut décomposer le mélange à l'ébullition par un excès de lait de chaux; on obtient alors une partie liquide et une partie solide que j'ai étudiées successivement.

La portion solide ou la matière grasse a été traitée par l'alcool bouillant qui en a dissous la presque totalité, et l'a laissée déposer par le refroidissement. Le résidu se composait de la chaux en excès et d'une petite quantité d'oléate et de margarate de chaux.

Quant à la substance abandonnée par l'alcool, elle a été purifiée par plusieurs dissolutions dans ce liquide, et traitée par le charbon animal pour la décolorer complétement. Ainsi obtenue, elle est très-blanche, d'un aspect micacé, inaltérable à l'air et sans action sur les réactifs colorés. Cette matière est fusible à plus de 60 degrés, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Elle brûle avec une flamme éclairante sans laisser de charbon, et elle présente tous les caractères d'un amide. Ainsi les alcalis en dégagent de l'ammoniaque, et laissent pour résidu un véritable savon.

Soumise à l'analyse, elle a fourni les résultats suivants :

	I.	II.
Substance brûlée......	0,180	0,2105
Acide carbonique......	0,498	0,5865
Eau..............	0,210	0,2495

Ce qui donne pour 100 :

I.	II.
C = 75,44	C = 75,98
H = 12,95	H = 13,16

Pour l'azote, $0^{gr},2735$ de matière ont fourni $14^{cc},25$ de gaz mesuré à 21 degrés, sous la pression de $0^{m},762$, ce qui a donné en poids pour 100 :

Az = 5,95.

On a donc pour la première et la seconde expérience :

I.		II.	
C	= 75,44	C	= 75,98
H	= 12,96	H	= 13,16
Az	= 5,95	Az	= 5,95
O	= 5,65	O	= 4,91
	100,00		100,00

Lorsqu'on rapproche les propriétés et la compositiou de la substance analysée des propriétés et de la composition de la margaramide, on voit que ces deux matières sont identiques. En effet la théorie exige, pour cette dernière, la composition suivante :

C	= 75,83
H	= 13,01
Az	= 5,20
O	= 5,96
	100,00

La substance grasse fournie par la lécithine en présence de l'ammoniaque est donc de la margaramide. Il ne se produit dans cette circonstance, comme nous l'avons dit, qu'une très-petite quantité d'acide oléique et d'acide margarique.

Quant à la partie liquide, séparée de la matière grasse et de la chaux par la filtration, elle a été évaporée pour chasser l'excès d'ammoniaque, et additionnée d'acétate neutre de plomb. Il s'est formé un précipité de phosphoglycérate de plomb qui a été recueilli tandis que la liqueur a été débarrassée de l'excès de plomb qu'elle renfermait par l'hydrogène sulfuré.

La liqueur résultant de ces opérations a d'abord été chauffée avec de la baryte pour isoler toute l'ammoniaque, puis avec un excès d'acide oxalique pour séparer la baryte et chasser l'acide acétique. Elle a été enfin mise en contact avec du carbonate de baryte pour précipiter l'acide oxalique à l'état d'oxalate de

baryte. Après avoir été filtrée de nouveau, évaporée en consistance sirupeuse, puis neutralisée par l'acide chlorhydrique, la liqueur a été additionnée d'un excès de chlorure de platine et précipitée par l'alcool absolu. Le précipité jaune rougcâtre qui s'est formé a été recueilli, redissous dans l'eau distillée, et mis à évaporer dans une capsule disposée sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique. Au bout de peu de temps, on n'a pas tardé à voir se former des cristaux volumineux, d'une couleur orangée, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, et dont la forme est exactement celle du chloroplatinate de choline; ce sont des lames rhomboïdales modifiées par des facettes se coupant sous les angles 121 et 128 degrés.

Il est préférable de passer par le sel d'or, parce que le chloroaurate de choline étant moins soluble que le chloroplatinate de la même base, est plus facile à purifier.

M. Friedel qui a bien voulu examiner les cristaux que j'avais obtenus et en mesurer les angles, les a trouvés entièrement semblables à ceux préparés par M. Wurtz. L'analyse est venue aussi confirmer ces résultats.

En résumé, la lécithine en présence de l'ammoniaque, donne naissance à de la margaramide, à de l'acide phosphoglycérique et à de la choline. Se forme-t-il, pendant la réaction, d'autres produits? c'est une question que je chercherai à élucider dans un prochain mémoire.

Je ne terminerai pas sans remercier M. Wurtz qui a mis, d'une manière si obligeante, à ma disposition, son laboratoire dans lequel mes analyses ont été faites.

Méthode pour reconnaître facilement les huiles grasses ; par M. Massie, *pharmacien-major de première classe.*

Pour reconnaître une huile pure où falsifiée, je fais usage d'*acide azotique ordinaire à* 40 *ou* 42° Baumé et *de mercure métallique.*

Dans un verre à expérience d'une capacité d'environ 100 grammes d'eau, on pèse 5 *grammes d'acide azotique* et

10 *grammes d'huile à essayer*; avec une baguette de verre ordinaire, on agite les deux liquides *pendant deux minutes*, temps nécessaire pour la réussite de l'opération, parce que quelques huiles ne se colorent au contact de l'acide *qu'à la fin de la deuxième minute*.

On laisse ensuite le verre au repos pendant quelques instants pour faciliter la formation des deux couches.

1° La couche supérieure *huileuse* est sans coloration ou elle est colorée; dans ce dernier cas elle peut être *d'un blanc verdâtre*, *abricot clair ou foncé*, *jaune ou jaune orange*, *rouge cerise ou rouge orange*, *jaune marron ou brun rougeâtre*, enfin *rosée*, mais toujours de la même couleur dans la même espèce d'huile.

2° La couche inférieure *acide* est aussi plus ou moins colorée ou elle est incolore. La coloration qui se produit est généralement moins marquée que celle que l'on observe dans l'huile, mais cependant toujours assez manifeste pour être appréciée; elle peut être d'une teinte *légèrement jaunâtre*, *verte d'abord, puis jaune safran*, *vert clair ou légèrement rosée*.

Pour bien déterminer la coloration qui se produit dans ces réactions, on doit placer une feuille de papier blanc derrière le verre.

Quelquefois l'acide azotique peut ne plus produire la coloration d'une huile qu'il colorait alors qu'elle était plus nouvelle ou cette nuance se trouver modifiée; on retrouve alors les caractères de cette huile après l'addition du mercure. *Le réactif mercurique* ne manque jamais de donner ses réactions, que l'huile soit vieille ou nouvelle.

Après avoir noté ces divers caractères on ajoute 1 *gramme de mercure* dans le mélange *d'acide et d'huile*. Cinq ou six minutes suffisent habituellement pour que la dissolution du mercure soit complète dans l'acide azotique. *Cette solution mercurique* constitue notre principal réactif; il est d'un vert émeraude et occupe la partie inférieure du verre.

Ce liquide, en réagissant sur l'huile déjà colorée ou non colorée par l'acide donne les caractères utiles pour en déterminer la nature; il doit toujours être formé dans ces conditions pour que ses effets soient constants.

On agite avec la même baguette l'huile dans le réactif trois ou quatre fois dans un délai assez rapproché (trois ou quatre minutes) en prolongeant chaque agitation quelques secondes. On cesse d'agiter les deux liquides après ce temps, quand on ne veut produire que la *coloration de la couche d'huile.*

On continue au contraire de remuer régulièrement toutes les dix minutes, si l'on veut *en obtenir la solidification.*

Sous l'influence de la solution mercurique, l'huile se colore, si c'est *une huile colorable, comme toutes les huiles de graines,* et cette coloration *est persistante*; cependant après les trois ou quatre agitations cette teinte peut un moment diminuer d'intensité, *mais pour reparaître toujours après un temps déterminé.*

Quand c'est une huile non colorable, comme l'huile d'amandes douces, ou d'olives, à la première agitation elle peut aussi prendre une teinte plus ou moins accentuée, *mais cette couleur* diminue à la deuxième et enfin disparaît complétement à la troisième agitation *pour ne plus revenir.*

S'il existait dans cette huile une faible proportion d'une huile de graines, la coloration ne manquerait jamais de se reproduire après trente ou quarante minutes d'une manière très-manifeste. Cette teinte persiste alors jusqu'à la solidification de l'huile. *L'huile se solidifie ensuite* dans le verre si c'est une *huile grasse non siccative,* elle ne se solidifie pas si *l'huile est siccative.* Le temps que met l'huile pour sa solidification est variable pour chaque espèce, mais toujours identique dans la même huile.

Si une huile solidifiable est additionnée d'une huile qui ne l'est pas ou qui le soit moins qu'elle, sa solidification est retardée, suivant sa proportion dans le mélange.

Pour bien se familiariser avec les colorations et avec la solidification, j'engage l'opérateur à faire toujours une expérience comparative en agissant sur une huile pure et sur une huile dont la nature est incertaine.

Quand on ne connaît pas une huile et que l'on veut en déterminer l'espèce, on pèse dans un verre à expérience 10 grammes d'huile à reconnaître et 5 grammes d'acide azotique, on

agite avec une baguette de verre pendant deux minutes, on laisse reformer les deux couches, puis on examine le mélange.

La couche d'huile *n'est pas colorée* ou *elle est colorée*, si elle *n'est pas colorée*, on peut avoir affaire :

N° 1. *Sans coloration sensible.*	à de l'huile d'amandes douces,	*blanc.*
	— — amères,	*blanc* (1).
	— de noisettes,	*blanc.*
	— de graines de soleil,	*blanc ou très-légèr. verdâtre.*

Si elle est colorée en

N° 2. *Blanc verdâtre ou légèr. jaune verdâtre ou vert foncé.*	à de l'huile d'olive vierge,	*blanc verd. tr.-clair.*
	— — ordinaire,	*blanc verdâtre ou lég. jaune verd.*
	— — de 3e extraction,	*vert foncé.*
N° 3. *Abricot clair ou légèr. rougeâtre.*	à de l'huile d'arachide,	*abricot clair.*
	— de pavot blanc,	*abricot plus rouge.*
	— de lard,	*abricot tr.-cl. jaun.*
N° 4. *Jaune ou jaune orange.*	à de l'huile de ricin,	*jaune orange clair*
	— de sésame,	*jaune orange.*
N° 5. *Rouge cerise ou rouge orange.*	à de l'huile d'amandes d'abricots,	*rouge cerise.*
	— de moutarde blanche,	*rouge cerise.*
	— de noix,	*rouge cer.* (*fraîche*).
	— de caméline,	*rouge cer.* (*fraîche*).
	— de faine,	*rouge cer.* (*fraîche*).
	— de navette,	*rouge orange.*
	— de colza,	*rouge orange brun.*
	— de lin,	*rouge orange.*

---

(1) Les amandes amères qui servent à l'extraction *de l'huile d'amandes* sont souvent mélangées *d'amandes d'abricots*. L'huile qui résulte de ce mélange est alors colorée plus ou moins *en rouge* par l'acide azotique et le réactif mercurique selon la proportion d'amandes d'abricots dans le mélange (*sa densité n'est pas modifiée sensiblement*).

N° 6. Jaune marron, marron foncé ou brun rougeâtre	à de l'huile de moutarde noire,	*jaune mar. café cl.*
	— de coton (brune),	*mar. foncé, refl. verd.*
	— de coton (blanche),	*marron châtaigne.*
	— de chènevis,	*brun foncé verdât.*
	— de suif (acide oléique),	*marron.*
	— de foie de morue (brune),	*rouge mar., kermè.*
N° 7. rose clair ou rose foncé.	à de l'huile de pieds de bœuf,	*rose foncé.*
	— — de mouton,	*rose clair.*

L'acide azotique *est coloré* ou *n'est pas coloré*. La coloration est :

Quelquefois légèrement jaune sale,	avec	l'huile d'olive ordinaire.
		— de 3e extract.
Vert d'abord, puis jaune safran,	—	l'huile de sésame.
Légèrement marron clair,	—	— coton brune.
Légèrement rose ou vert clair,	—	— chènevis (1).
Légèrement brun clair,	—	— suif (acide oléique).
Jaune clair,	—	— foie de morue (br^{e}).

L'acide azotique reste *non coloré* avec toutes les autres huiles.

Addition de 1 *gramme de mercure métallique* dans le même *réactif*. Après la dissolution du mercure dans l'acide, agitation avec la même baguette de verre, 3 *ou* 4 *fois* en 3 *ou* 4 *minutes* puis abandonner au repos.

		(APRÈS 20 OU 30 MINUTES, LA COLORATION EST)	(APRÈS 1 HEURE, ELLE EST)
N° 1.	Avec de l'huile d'am. douces,	*blanc ou lég. verd.*	*blanc.*
	— — amères,	—	—
	— de noisettes,	—	—
	— de gr. de soleil,	*jaune citron.*	*jaun. citr. pl. f.* (2)

(1) Ce caractère peut manquer.

(2) *La teinte jaune citron* pourrait dans certains cas être confondue avec *des huiles d'olives ordinaires* ; pour éviter *cette erreur, je fais une deuxième opération* en employant *l'acide azotique et l'huile à volumes égaux*, je prends 10^{cc} *d'acide* et 10^{cc} *d'huile* dans un verre à expérience. Après 2 *minutes d'agitation*, j'ajoute 1 *gramme de mercure*, sa dissolution étant complète, j'agite comme dans les autres opérations, puis je laisse en repos. *Après* 30 *ou* 40 *minutes, cette teinte jaune devient rouge orange* (ce qui n'arrive jamais avec l'huile d'olive pure), et persiste plusieurs jours, l'huile n'étant pas *solidifiable*.

N° 2.	Avec de l'huile d'olive vierge,	*bl. lég. jaune paille.*	*bl. vert jaune paille claire.*
	— — ordin.,	—	*blanc vert jaune paille.*
	— — 3e extr.,	*jaune paille foncé.*	*blanc jaune sale, paille foncée.*
N° 3.	Avec de l'huile d'arachides,	*abricot clair.*	*abricot clair.*
	— de pavot blanc,	— *foncé roug.*	— *fonc. roug.*
	— de lard,	*blanc sale.*	*blanc lég. jaun.*
N° 4.	Avec de l'huile de ricin,	*rose.*	*jaune clair.*
	— de sésame,	*jaune orange.*	— *orange.*
N° 5.	Avec de l'huile d'am. d'abricots,	*rouge.*	*rose.*
	— de moutard. bl.,	*jaune orange vin.*	*jaune rougeâtre.*
	— de noix,	*rouge cerise clair.*	—
	— de caméline,	— *fait efferv. (l'huile très-fraîche.)*	*rouge orange.*
	— de faine,	— *orange.*	—
	— de navette,	*jaune rougeâtre.*	*jaune orange.*
	— de colza,	*lég. roug.*	*jaune lég. orangé.*
	— de lin,	— *fait efferv. après rouge caram. granuleux. effervesc.*	*rouge caramel granuleux.*
N° 6.	Avec de l'huile de mout. noire,	*lég. rougeâtre.*	*jaune rougeâtre.*
	— de coton (br.),	*rouge or. foncé.*	*rouge lég. orang.*
	— — (bl.),	*abricot clair.*	*abricot cl. roug.*
	— de chènevis,	*marron cl. roug.*	*jaune rougeâtre.*
	— de suif (ac. oléiq.)	*jaune rougeâtre.*	—
	— de foie de mor. (br)	*rouge brun. effervesc. pas granuleux.*	*d/o. roug. caram. pas gran.*
N° 7.	Avec de l'huile de pieds de bœuf,	*chamois clair.*	*devient plus clair.*
	— — de mout.,	*se décolore.*	*entièr. décoloré.*

En agitant la solution mercurique avec l'huile *de* 10 *en* 10 *minutes*, la solidification se *fait* ou ne se fait *pas* à la température de + 15 à 17°.

			b m.	Densité de l'huile à + 15°.	Congélation de l'huile.
N° 1.	Avec l'huile d'amandes douces,	se solid. après.	1,15	0,918,1	à—25°
	— — amères,	—	1,25	0,918,1	à—25°
	— de noisettes,	—	1,00	0,916,2	à—10°
	— de graines de sol.,	*ne se solid. pas.*	roug. orang.	0,926	à—16°

N° 2.	Avec l'huile d'olive vierge,	se solid. après.	1,00	0,915,3	à+2,5 compl.(1)
	— — ordinaire,	—	1,00	0,915,6	à+2,5
	— — 3e extract.,	—	0,55	0,916.	à+3°
N° 3.	Avec l'huile d'arachide,	se solidifie.	1,45	0,916,5 à 0,917.	à+2° compl.(2)
	de pavot blanc,	*ne se solid.pas.*	jaune à roug.	0,924 à 0,925	à—18°
	— de lard,	se solidifie.	1,00	0,916,9	à+0°(3)
N° 4.	Avec l'huile de ricin,	*ne se solid.pas.*	ap. 8h	0,964 à 0,965	à—18°(4)
	— de sésame,	se solid. après.	2,30 jaun.	0,921 à 0,922	à—5°
N° 5.	Avec l'huile d'am. d'abric.,	se solid. après.	1,45	0,918,5	à—20°
	— de moutarde blanche,	—	2,30	0,913,6	ne se congèle pas par le froid.
	— de noix,	*ne se solid.pas.*	jaune	0,926	à—27°
	— de caméline,	—	rouge orang.	0,926	à—18°
	— de faine,	se solid. après.	6,00	0,921	à—17°
	— de navette,	—	3,00	0,915,1	à—3,75
	— de colza,	—	3,30	0,914,2	à—6°
	— de lin,	*ne se solid.pas.*	rouge ou jaune	0,932,5	à—15 à 20°
N° 6.	Avec l'huile de moutarde noire,	*ne se solid.pas.*	jaune orang.	0,918	à—1 ou 2°
	— de coton (brune),	se solid. après.	1,40	0,928	à—2°
	— — (blanch.),	—	1,50	0,924	à—2°
	— de chènevis,	*ne se solid.pas.*	rouge orang.	0,925,5	à—15°
	— de suif (ac. oléiq.),	—	jaune	0,901	à—6 ou 7°
	— de foie de mor.(br.),	—	rouge foncé	0,928,5	à 0°
N° 7.	Avec l'huile de pieds de bœuf,	se solid. après.	1,00	0,916,5	à 0°
	— — de mouton,	—	1,15	0,916,2	à 0°

1er *Exemple.*

L'huile est colorée après l'agitation, sa coloration est *jaune*

(1) Le mélange d'huile d'olive et d'arachide se fige à + 7 ou 8°.
(2) Se fige à + 7°.
(3) Le chlore la colore en brun.
(4) Soluble dans l'alcool absolu.

orange, l'acide a pris aussi une teinte *verte qui devient jaune safran*; en consultant la page 16, n° 4, on trouve à cette coloration *jaune orange* deux huiles : *l'huile de ricin* et *l'huile de sésame.*

Cette première réaction permet déjà de négliger toutes les autres huiles, puisque les colorations sont différentes par l'acide azotique, *l'acide n'est coloré* en jaune safran que dans l'huile de sésame. On pourrait, d'après ce caractère, déjà dire que c'est de l'huile de sésame; mais recherchons d'autres preuves.

On ajoute dans le mélange 1 *gramme de mercure*; la dissolution étant complète, on agite comme il a été dit, puis on laisse au repos.

Après 20 *ou* 30 *minutes*, la coloration est encore *jaune orange*, page 18, n° 4; *au bout d'une heure*, il ne s'est manifesté aucun changement, l'*alcool absolu* ne dissout pas cette huile à froid.

La solidification de cette huile est complète après 2 *heures* 30 *minutes*, à la température de + 15 à 17°.

La densité à + 15° est de 0,9216 ou 0,922; sa congélation se fait à — 5° : *c'est de l'huile de sésame*, pages 16, 18, 19, n° 4.

2° *Exemple.*

L'*huile n'est pas colorée* après les deux minutes d'agitation, *ni l'acide azotique*. En consultant la page 16, n° 1, on trouve *sans coloration sensible* :

Les huiles d'amandes douces.	L'huile de noisettes.
— — amères.	L'huile de graines de soleil.

On ajoute 1 *gramme de mercure* dans le mélange incolore d'acide et d'huile. Après sa dissolution, on agite, comme précédemment, et après 20 *ou* 30 *minutes*, on remarque une coloration *jaune citron*. Au bout d'une heure, cette teinte est la même ou elle *est devenue plus jaune*, à volumes égaux d'acide et huile, 10^{cc} huile, 10^{cc} acide et 1 gramme de mercure (en suivant le mode indiqué). *Après* 30 *minutes ou* 1 *heure*, cette teinte jaune est devenue *rouge orange*. Cette coloration *indique l'huile de soleil.*

La solidification *ne se fait pas* dans cette huile, c'est en effet la seule du groupe qui possède cette propriété. (Pages 16, 17, 18, n° 1.)

Sa densité à + 15° est de 0,926, et ne se congèle par le froid qu'à — 16° : *c'est de l'huile de soleil.*

Extrait d'un rapport sur un nouveau procédé de dosage des quinquinas, par M. Carles, *préparateur des travaux chimiques à l'école supérieure de pharmacie de Paris.*

Au nom d'une commission composée de MM. Gobley, Roussin et Jungfleisch, rapporteur.

... Depuis longtemps, parmi les procédés de dosage des quinquinas, on a distingué ceux qui donnent la teneur générale en alcaloïdes, sans distinction de nature, de ceux qui donnent la teneur en quinine pure. Les premiers en effet doivent être absolument abandonnés, puisqu'ils tendent à accorder la même valeur à un quinquina avarié ne renfermant que des alcalis modifiés et incristallisables, par exemple, qu'à une écorce renfermant une quantité correspondante de quinine pure.

Les méthodes de dosage de la quinine pure les plus usitées basent sur l'emploi de l'éther ou du chloroforme la purification de la quinine à doser, ou autrement dit, comptent comme quinine tous les alcaloïdes solubles dans l'éther et le chloroforme. Sans pousser plus loin l'examen, on peut affirmer qu'elles peuvent conduire à des erreurs graves. N'est-il pas évident, par exemple, que, avec l'éther, l'aricine étant soluble dans ce véhicule, un quinquina contenant cet alcaloïde et pas de quinine, pourra être regardé comme de bonne qualité? L'insuffisance de ces procédés est d'ailleurs démontrée par une observation d'une tout autre nature. Tous les fabricants de sulfate de quinine ont été amenés par des pertes parfois considérables à renoncer à leur emploi. Ils achetaient comme quinquinas riches des écorces qui ne leur donnaient qu'un rendement très-faible en sulfate de quinine. Aujourd'hui les industriels, ou les chimistes que ceux-ci chargent de leurs analyses, en sont arrivés à faire sur une petite quantité du quinquina à essayer, une fabrication de sulfate par la méthode même qui est usitée dans la fabrique. C'est là, il faut le reconnaître, le moyen d'appréciation le plus judicieux, le seul probablement qui ne puisse tromper sur les résultats commerciaux.

M. Carles nous semble ne pas mériter le reproche que nous venons de faire à ses devanciers, et si nous ne pensons pas que, pour les fabriques, son mode opératoire doive être préféré à celui que nous venons de dire, nous croyons du moins que pour les pharmaciens, il est plus exact que ceux usités jusqu'ici.

En effet, et c'est là le point important, M. Carles a eu le soin de doser la quinine à l'état de sulfate cristallisé, et séparée par contre des autres alcaloïdes dont les sulfates sont plus solubles. De plus, l'emploi du chloroforme comme dissolvant, et l'élimination des résines par l'acide sulfurique étendu, permettent d'obtenir le sulfate de quinine dans un état de pureté et de blancheur relativement très-satisfaisant. Ces observations ont frappé plusieurs membres de la Société devant lesquels M. Carles a bien voulu répéter ses expériences. On objectera sans doute, et avec raison, que les diverses pratiques de la méthode de M. Carles ont déjà été suivies par d'autres auteurs; aussi n'est-ce la priorité d'aucune de ces pratiques, insuffisante à elle seule, que M. Carles peut revendiquer, mais bien leur judicieux groupement qui lui a permis d'atteindre un résultat meilleur.

Le reproche le plus grave que nous voulions adresser au nouveau procédé, c'est de reposer tout entier sur la réussite d'un petit tour de main au moyen duquel le sulfate de quinine soluble est transformé en sulfate cristallisé par des affusions d'ammoniaque. C'est là une opération un peu délicate qui exige une certaine habitude des manipulations. Nous regrettons de plus que l'auteur n'ait pas déterminé la solubilité du sulfate de quinine dans les eaux-mères ou il s'est formé; on peut se demander si ces liquides qui renferment des sulfates d'autres alcaloïdes, ne peuvent pas retenir une quantité sensible de quinine.

Dans tous les cas, cette dernière circonstance ne saurait influencer qu'en moins les résultats obtenus... (1).

---

(1) Nous publierons prochainement le travail de M. Carles.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Note sur l'essai d'argent contenant du mercure;

Par M. H. Debray.

On connaît les modifications que la présence du mercure apporte dans l'essai d'argent par voie humide. Les liqueurs s'éclaircissent plus difficilement par l'agitation, le chlorure d'argent s'altère moins à la lumière, et il cesse même complétement de noircir si l'essai contient de 4 à 5 millièmes de mercure ou plus. Le titre de l'essai est alors supérieur au titre réel d'une quantité sensiblement égale à celle du mercure, lorsque la proportion de ce métal dans l'argent est seulement de quelques millièmes. Tous ces faits ont été constatés par Gay-Lussac, en 1835.

Le chlorure d'argent entraîne donc du chlorure de mercure, quoique ce métal n'existe pas dans la liqueur acide de l'essai à l'état de protonitrate, mais bien à l'état de nitrate de bioxyde, que le sel marin ne précipite pas d'ordinaire, puisque le bichlorure est soluble. Ce fait inattendu avait naturellement conduit les essayeurs à rejeter la voie humide, dans le cas de l'argent mercurié, jusqu'en 1845, où Levol fit connaître un moyen simple d'éliminer l'influence du mercure.

Dans le procédé de Levol, on ajoute à la prise d'essai, dissoute dans 5 centimètres cubes d'acide azotique à 32 B., 25 centimètres cubes d'ammoniaque, puis 20 centimètres cubes d'acide acétique, et l'on continue l'essai à la façon ordinaire. L'éclaircie des liqueurs est beaucoup plus difficile, mais on arrive à un titre exact, et le chlorure d'argent se colore à la lumière comme en l'absence du mercure. Il est même possible de rétablir un essai dans lequel on a reconnu le mercure par l'inaltérabilité du chlorure d'argent à la lumière, en dissolvant ce chlorure dans l'ammoniaque et sursaturant ensuite par l'acide acétique.

L'exactitude des résultats de Levol a été vérifiée par tous les essayeurs, mais l'explication qu'il en a donnée et qui consistait

à admettre la formation d'un azotate de bioxyde de mercure et d'ammoniaque doué d'une stabilité particulière, et sur lequel le sel marin, en présence de l'argent, était sans action, n'est pas fondée, puisque l'acétate de soude, ajouté à la liqueur d'essai avant le sel marin, produit, comme l'a montré Gay-Lussac, le même effet que l'ammoniaque et l'acide acétique. Aucune autre explication de ces phénomènes n'a été proposée jusqu'ici; les expériences consignées dans cette note permettront, je l'espère, d'en comprendre la théorie.

I. Le chlorure d'argent bien lavé, mis au contact d'une solution très-étendue de bichlorure de mercure, change d'aspect. Il blanchit, s'il avait déjà commencé à noircir à la lumière, se divise beaucoup par l'agitation et ne se dépose plus qu'avec lenteur. Le chlorure d'argent a fixé du chlorure de mercure, mais il en reste toujours dans la liqueur, même lorsqu'elle n'en contenait que les 7 ou 8 millièmes du poids de l'argent renfermé dans le chlorure; de plus, le chlorure d'argent mercurié ne peut être lavé, même à l'eau froide, sans perdre son bichlorure et reprendre alors la propriété de noircir à la lumière. Ces faits montrent bien qu'il ne se forme pas de combinaison définie des deux chlorures, mais que l'absorption du sel de mercure par le chlorure d'argent est plutôt un phénomène analogue à ceux qui se produisent dans la teinture en mauvais teint, où l'on voit une étoffe fixer, suivant la concentration du bain de teinture, une quantité variable de matière colorante, qu'un lavage prolongé peut lui enlever en totalité.

Quant au blanchiment du chlorure d'argent dans le bichlorure de mercure, il s'explique par une réduction partielle du sublimé corrosif qui cède au chlorure d'argent altéré le chlore qu'il avait perdu.

II. Une solution de nitrate mercurique, ajoutée au chlorure d'argent en suspension dans l'eau, produit le même changement dans ce chlorure; de plus, une certaine quantité d'argent est entrée en dissolution : si l'on a ajouté 4 à 5 milligrammes de mercure, la liqueur décime de sel marin accusera à peu près le même nombre de milligrammes d'argent dans cette dissolution; au reste la présence de l'azotate de soude ne change rien au phénomène, c'est-à-dire que si l'on ajoute du nitrate

de bioxyde de mercure à un essai terminé, on aura encore à précipiter une certaine quantité d'argent, et le titre définitif de l'essai ainsi mercurié sera le même que si l'on avait ajouté le nitrate de mercure avant de précipiter par le chlorure de sodium. Ce phénomène est dû *à la solubilité du chlorure d'argent dans l'azotate mercurique;* dans une telle dissolution, il peut évidemment se former du bichlorure de mercure que le chlorure d'argent non dissous absorbe, en prenant les propriétés que l'on constate dans l'essai mercurié, en même temps que de l'azotate d'argent, dont la présence peut être accusée par le sel marin.

Pour mettre en évidence la solubilité du chlorure d'argent dans l'azotate mercurique, il suffit de chauffer à 100 degrés le chlorure d'argent obtenu en précipitant 1 gramme de ce métal, avec 10 à 12 grammes de bioxyde de mercure, 50 centimètres cubes d'eau distillée, et assez d'acide azotique pour dissoudre l'oxyde de mercure. Le chlorure d'argent disparaît peu à peu, et, par refroidissement, il se dépose en cristaux octaédriques inaltérables à la lumière, parce qu'ils retiennent un peu de mercure. Mais la dissolution froide contient encore beaucoup d'argent ($0^{gr},3$ environ), quoique l'addition de la liqueur décime n'y produise pas de précipité. Le sel marin concentré y détermine un trouble, mais pour en retirer tout l'argent il faut évaporer la liqueur à siccité, calciner ensuite pour décomposer le nitrate de mercure et reprendre le mélange d'oxyde de mercure et de chlorure d'argent par l'acide chlorhydrique dilué que laissera le chlorure d'argent.

III. L'acétate de bioxyde de mercure dissout bien plus difficilement le chlorure d'argent. A 100 degrés, une dissolution concentrée d'acétate mercurique, contenant 23 grammes environ de bioxyde, dissout à peine le chlorure de $0^{gr},1$ d'argent. La dissolution est encore moindre à froid. On comprend alors que quelques millièmes de mercure dans un essai, en présence des acétates alcalins, ne puissent apporter de perturbation appréciable, si l'on admet que l'acétate alcalin n'a d'autre effet que de transformer les nitrates d'argent et de mercure en nitrate alcalin et acétates métalliques. La nature de l'alcali est naturellement indifférente, ce que l'on produit avec l'acétate d'am-

moniaque doit se produire également avec l'acétate de soude, et cela est tellement vrai, qu'il est possible, comme je l'ai constaté, de rétablir un essai mercurié en lui ajoutant, après qu'il est terminé, de l'acétate de soude, tout comme le faisait Levol avec l'ammoniaque et l'acide acétique; ce qui montre que les acétates alcalins agissent sur le sel mercurique, fixé par le chlorure d'argent, comme ils le feraient sur sa dissolution.

Il est bien entendu que l'action de l'acétate mercurique dans les essais n'est négligeable que si le mercure est en petite quantité; lorsqu'on met le chlorure d'argent en contact avec une solution un peu concentrée de cet acétate, il prend immédiatement tous les caractères du chlorure mercurié.

IV. La séparation du mercure et de l'argent fondée sur l'insolubilité du chlorure d'argent n'est donc pas si facile à effectuer qu'on le croit d'ordinaire, mais je ne puis parler, dans cette note, des précautions qu'elle nécessite. Au point de vue de l'essai de l'argent mercurié, dans lesquels il y a toujours peu de mercure, la méthode de Levol est suffisamment exacte; toutefois, comme l'emploi des acétates rend l'éclaircie des liqueurs très-longue, je ne crois pas que les essayeurs aient intérêt à la conserver. Il me paraît plus simple d'opérer comme nous le faisons au Bureau de garantie, M. E. Dumas et moi, dans le cas où l'on a reconnu que l'essai contient du mercure. On chauffe une nouvelle prise d'essai, au feu de moufle dans un petit creuset de charbon de cornue (1) durant un quart d'heure environ, le mercure se dégage et l'argent fond en un bouton très-net qui se détache facilement du creuset refroidi, sans qu'il y ait perte appréciable de ce métal. La présence de métaux volatils comme le zinc n'est point un obstacle à l'opération que nous conseillons; un bouton d'alliage d'argent et de zinc contenant 1 gramme d'argent et $0^{gr},5$ de zinc, chauffé dans le creuset de charbon pendant une demi-heure, avait perdu

(1) Ces petits creusets résistent bien longtemps à l'action oxydante de l'air du moufle, il n'est donc pas nécessaire de les protéger contre cette action. Ils s'échauffent alors et se refroidissent très-rapidement. En quelques minutes on fond une prise d'essai quand on les met directement dans le moufle.

plus de 4 décigrammes de zinc sans que la quantité d'argent qu'il contenait eût varié d'une façon appréciable à la voie humide.

Sur une nouvelle espèce de thermomètres;

Par M. A. Lamy.

Il y a environ six mois, j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie une note concernant un nouveau pyromètre fondé sur les phénomènes de dissociation (1). Je terminais cette note en disant que je serais naturellement conduit à « généraliser l'emploi du nouvel instrument, par le choix de substances diverses, dont les conditions de dissociation permettraient d'embrasser l'échelle à peu près complète des températures. »

Cette extension du principe de la dissociation à la construction des thermomètres en général m'aurait permis, sans doute, de donner à ma communication le titre de : « Note *sur une nouvelle espèce de thermomètres.* »

Mais alors mon but était d'appeler tout particulièrement l'attention de l'Académie sur l'importance que j'attache au nouveau pyromètre. Aujourd'hui, pour montrer mieux encore tout le parti qu'on peut tirer des thermomètres fondés sur le même principe, je viens soumettre au jugement de l'Académie un instrument de cette nature, destiné simplement à l'évaluation des températures ordinaires.

Au premier abord il peut paraître superflu de chercher de nouveaux instruments pour mesurer les températures inférieures à 300 degrés, puisqu'on possède, pour cet objet, les thermomètres à air et à mercure qui offrent toute la précision désirable.

Mais s'agit-il d'apprécier les variations de la température dans un puits, un trou de sonde, ou plus généralement dans une couche plus ou moins profonde du sol, de l'Océan ou de l'atmosphère, les thermomètres fondés sur la dissociation au-

---

(1) Séance du 2 août 1869.

ront une incontestable supériorité sur tous les autres, en ce qu'ils permettront de suivre ces variations, à une distance pour ainsi dire quelconque, de la façon la plus sûre et la plus commode, dans le cabinet même de l'observateur, et chaque fois qu'il pourra plaire à celui-ci de jeter les yeux sur le manomètre indicateur.

On n'a pas oublié, en effet, que la tension d'un gaz abandonné par un corps partiellement décomposé sous l'influence de la chaleur ne dépend pas du volume de ce gaz, ou, ce qui est la même chose, de la capacité du récipient qui le renferme, mais seulement de la température du corps; de sorte que celle-ci restant constante, la tension de dissociation reste aussi constante. C'est, en un mot, une tension maxima, comme celle de la vapeur d'eau à saturation.

Pour faire choix de la substance la plus propre à remplir le but particulier que je me proposais, il m'a suffi de recourir à un mémoire remarquable publié par M. Isambert *sur la dissociation de certains chlorures ammoniacaux* (1). Les nombreuses expériences, qui sont consignées comme les plus importantes parmi celles qui ont contribué à établir la loi de dissociation découverte par M. Henri Sainte-Claire Deville, parce qu'ayant été faites à des températures inférieures à 200 degrés, faciles à produire et à évaluer, ont permis de mesurer exactement les tensions *maxima* de dissociation correspondant à ces températures.

Or, si l'on examine la table des tensions relatives au composé de chlorure de calcium et d'ammoniaque, représenté par la formule $CaCl, 4AzH^3$, on reconnaît qu'entre zéro et 46°,2, les tensions du gaz ammoniac varient depuis 120 millimètres jusqu'à 1551 millimètres, c'est-à-dire comprennent une course de la colonne mercurielle du manomètre, d'un diamètre d'ailleurs arbitraire, égale à 1m,431 ! Ce composé est donc éminemment propre à la construction d'un thermomètre des plus sensibles, pour l'évaluation des températures comprises entre zéro et 46 degrés centigrades.

Je n'ai pas besoin d'ajouter que, pour une partie différente

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris en juillet 1868.

de l'échelle thermométrique, il faudrait faire choix d'un autre composé, parmi ceux que présente le mémoire de M. Isambert.

Le chlorure de calcium ammoniacal étant une poudre très-légère, qui ne peut que conduire mal la chaleur, j'ai renoncé au verre, d'ailleurs trop fragile, pour matière de l'enveloppe du nouveau thermomètre. L'enveloppe que j'ai choisie est en cuivre étamé; elle est formée d'une petite boîte ronde aplatie, qui constitue le réservoir, de la largeur d'une pièce de cinq francs à peu près, sur une hauteur de 7 à 8 millimètres, et d'une tige creuse, fixée en son milieu, de 4 à 5 millimètres de diamètre, et de 15 centimètres de longueur. Par l'extrémité libre de la tige, on a introduit dans la boîte 3 à 4 centimètres cubes, ou un gramme au plus, du chlorure $Ca\,Cl$, $4\,Az\,H^3$, bien sec; puis cette extrémité a été soudée à un tube en plomb de $1^{mm}.51$ environ de diamètre intérieur, et d'une longueur suffisante pour aller, du milieu où doit être placé le réservoir, au manomètre qui doit marquer les tensions. Ce manomètre n'est autre chose qu'un tube de verre à deux branches contenant du mercure, le long duquel est disposée une échelle divisée en millimètres. — Un simple tube droit, de 80 centimètres de longueur, plongeant dans une cuvette à mercure, suffirait dans le cas, où l'on ne devrait pas estimer de températures au-dessus de 30 degrés. — L'air de tout l'appareil a été aspiré, au moyen d'une petite pompe, par l'extrémité de la branche ouverte du manomètre, et remplacé par du gaz ammoniac sec et pur. Enfin, on a chassé l'excès de ce gaz en chauffant avec précaution le réservoir à chlorure ammoniacal, de manière qu'à la glace fondante la tension, devenue constante, fût celle de la table dressée par M. Isambert, ou 120 millimètres.

Ainsi construit, le thermomètre est en même temps gradué, puisque la table en question donne le degré correspondant à la tension observée, rapportée, bien entendu, à la pression barométrique, au moment de l'observation. On peut, d'ailleurs, s'affranchir de l'obligation de consulter le baromètre, en fermant hermétiquement la branche du manomètre, après y avoir fait le vide.

Un pareil instrument n'est ni coûteux, ni fragile, ni d'un

maniement délicat. Sa sensibilité, sous le double rapport de l'étendue des indications et de la rapidité de leur transmission, est des plus remarquables. En outre, comme dans tous les appareils fondés sur le même principe, cette sensibilité devient d'autant plus grande que la température s'élève davantage. Mais son principal mérite, celui par lequel il se distingue de tous les autres thermomètres connus, le thermo-électrique de M. Becquerel excepté, c'est qu'avec cette grandeur d'indications des plus apparentes, et par une simple lecture, il fait connaître, à chaque instant, la température exacte du milieu plus ou moins éloigné où le réservoir est plongé; car, je le répète, la tension observée, ou le degré, dépend uniquement de la température même de la substance contenue dans ce réservoir, et nullement de son volume, pas plus que du volume ou de la température des autres parties de l'appareil jusqu'au manomètre.

A cause de ces avantages, que j'ai déjà signalés dans ma communication sur le pyromètre à marbre, les thermomètres fondés sur les lois de la dissociation sont d'un emploi très-général, et sont appelés, si je ne me fais pas illusion, à rendre de précieux services, aussi bien pour la mesure des hautes températures dans la science et l'industrie, que pour la mesure des basses températures dans la météorologie et la physique du globe. Ils seront utilisés dans bien d'autres circonstances que je ne saurais indiquer ici, et, notamment, toutes les fois qu'on voudra estimer sûrement des variations de température très-faibles, ou bien, sans se déranger, suivre ces variations sur un point plus ou moins éloigné du lieu où l'on est placé. J'ajoute enfin que, par des combinaisons faciles à imaginer, tous ces thermomètres pourront être transformés aisément, au besoin, en instruments enregistreurs, régulateurs ou avertisseurs.

Action des haloïdes libres et de quelques chlorures sur la glucose;

Par M. Al. Colley.

A la température ordinaire le chlore n'agit pas sur la glucose anhydre. A partir de 80 degrés, celle-ci prend une légère teinte verdâtre, mais sans s'altérer sensiblement, jusqu'à 112 degrés. Mais à cette dernière température il se produit, tout d'un coup, une réaction très-vive; la glucose noircit, se boursoufle, et il reste une masse charbonneuse qui ne réduit plus le tartrate cupro-potassique.

Le brome agit d'une manière analogue. Les tubes scellés qui contenaient le mélange éclataient régulièrement, dès que la température atteignait 80 degrés.

L'iode n'agit pas sur la glucose, qui demeure inaltérée, le mélange étant exposé pendant plusieurs mois au soleil ou chauffé à la température de 80 degrés.

En présence de l'eau, les résultats sont différents. Le chlore attaque la glucose hydratée, à la température ordinaire. Ces faits étant connus, je n'y insiste point.

Chauffée à 70 degrés au milieu d'un courant de gaz chlorhydrique, la glucose brunit et finit par se convertir en une poudre noire sèche : elle se carbonise.

L'action du chlorure d'acétyle sur la glucose est très-nette, et donne lieu à la formation d'un dérivé acétylé. Elle s'accomplit à la température ordinaire, avec dégagement de chaleur. Il est bon d'introduire les deux corps dans des tubes que l'on a le temps de sceller. En employant 5 molécules de chlorure d'acétyle pour 1 molécule de glucose sèche $C^6H^{12}O^6$ (1), on obtient, comme produit de la réaction, une masse incolore et transparente. Lorsqu'on ouvre les tubes, préalablement refroidis, à l'aide d'un mélange réfrigérant, du gaz chlorhydrique s'échappe avec violence; dès que le dégagement a cessé, on re-

(1) C = 12 — O = 16.

prend le résidu par le chloroforme, on agite la solution chloroformique avec le carbonate de soude, puis on la dessèche sur quelques fragments de chlorure de calcium. Le chloroforme étant chassé, il reste une masse demi-liquide incolore, transparente, sans odeur, douée d'une saveur amère. Cette substance est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; peu soluble dans le sulfure de carbone. La benzine n'en dissout que des traces. Elle dévie le plan de polarisation à droite; $[\alpha] = + 147$ degrés.

Dans certaines conditions, non encore déterminées, ce corps peut cristalliser : je l'ai obtenu une fois sous forme d'une masse cristalline parfaitement sèche, les parois du vase lui-même s'étant revêtues de figures cristallines. Ayant pensé que, sous cette forme, il offrait les plus grandes garanties de pureté, je l'ai soumis à l'analyse. Les nombres obtenus conduisent à la formule $C^6H^7(C^2H^3O)^4O^5Cl$. C'est donc un dérivé glucosique analogue à l'acéto-chlorhydrine de M. Berthelot et on peut le nommer *acétochlorhydrose*.

La solution alcoolique de l'acétochlorhydrose est précipitée par le nitrate d'argent, qui lui enlève tout son chlore. Lorsqu'on le chauffe avec un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, ce corps développe l'odeur de l'éther acétique. Il réduit le tartrate cupropotassique. Chauffé dans de l'eau, en vase clos, il se décompose et noircit. Soumis au même traitement dans des vases plats, à l'air libre, il reste incolore et régénère la glucose. Chauffé dans le vide, il distille partiellement entre 150 et 240 degrés. Le produit distillé, qui présente la plus grande ressemblance avec la substance primitive, possède un pouvoir rotatoire moitié plus faible; $[a] = 71°$.

Le corps qui vient d'être décrit n'est pas le seul produit de l'action du chlorure d'acétyle sur la glucose : il se forme en même temps de l'acide acétique libre. J'ai reconnu, à l'aide d'une disposition expérimentale que je décrirai dans mon mémoire, que cet acide prend naissance dans la proportion exacte de 1 molécule pour 1 molécule de glucose décomposée. J'ai établi, de plus, que 5 molécules de chlorure d'acétyle interviennent dans la réaction, et que cette proportion est nécessaire et suffisante. J'ajoute que l'acide chlorhydrique est le

seul produit gazeux de la réaction. En conséquence, j'exprime cette dernière par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{5C^2H^3OCl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{C^6H^7(C^2H^3O)^4Cl}_{\text{Acétochlorhydrose.}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Acide acétique.}} + 4HCl.$$

Les expériences qui ont été décrites dans ce mémoire prouvent que la glucose dextrogyre est un composé pentatomique, c'est-à-dire qu'elle contient cinq restes, OH (oxhydryles), capables d'être échangés contre des restes d'acides. Mais, comme la glucose contient 6 atomes d'oxygène, il en résulte que le sixième atome de O n'y est pas contenu sous forme d'oxhydryle. On pourrait supposer que cet atome d'oxygène est lié par ses deux atomicités à un seul et même atome de carbone. Il en serait ainsi si la glucose contenait le groupe aldéhydique CHO ou le groupe acétonique CO. Mais les réactions de la glucose excluent une semblable hypothèse. Il semble donc rationnel d'admettre que l'atome d'oxygène dont il s'agit joint ensemble deux atomes différents de carbone, et qu'en conséquence la glucose possède une constitution analogue à celle des dialcools (alcool diéthylénique). Seulement, comme le nombre d'atomes d'hydrogène non contenus dans la molécule $C^6H(OH)^5O$ sous forme d'oxhydryle est impair, il en résulte que les deux hydrocarbures formant le radical complet de la glucose ne seraient pas identiques, comme dans les dialcools, mais différents.

Recherches chimiques et thérapeutiques sur l'eau thermo-minérale de la solfatare de Pouzzoles;

Par M. S. de Luca.

Dans ma précédente communication, faite à l'Académie le 2 novembre 1868, j'ai fait savoir que mes études m'avaient permis de soupçonner, dans l'eau de la solfatare de Pouzzoles, la présence de quelques corps ayant échappé jusqu'alors à l'analyse chimique, et qui pourraient jouer le principal rôle dans l'action

thérapeutique de cette eau. J'ai l'honneur aujourd'hui de soumettre au jugement de l'Académie les résultats de la suite de mes recherches : ils démontrent l'existence de l'arsenic dans cette même eau.

Pour cette recherche, j'ai opéré sur une très-grande quantité d'eau, évaporée au dixième de son volume, et j'y ai constaté l'arsenic, au moyen de l'appareil de Marsh. Le gaz dégagé brûlait avec une flamme légèrement pâle et blanchâtre; cette flamme déposait sur la porcelaine des taches brunes et miroitantes, qui étaient solubles dans l'acide nitrique et fournissaient ensuite de l'arséniate d'argent, couleur rouge brique, par l'addition de l'ammoniaque et de l'azotate d'argent. Ce gaz réduisait aussi la solution d'azotate d'argent, avec formation d'acide arsénieux. Lorsqu'on le chauffait sur son passage dans un tube étroit d'un verre vert, il se formait un anneau brun, à éclat métallique, volatil et transformable en acide arsénieux blanc par l'action de la chaleur et de l'oxygène.

La présence de l'arsenic a été aussi constatée au moyen du procédé employé par Thenard, dans son remarquable travail sur les eaux du mont Dore. Ce procédé consiste à introduire, dans le tube étroit de verre vert dont l'appareil de Marsh est muni, un fil de cuivre rouge, qui, après avoir été bien décapé, puis contourné en spirale, est enfin chauffé et refroidi dans un courant d'hydrogène pur et desséché par de la potasse caustique. L'arsenic se fixe sur le cuivre ainsi préparé, et la partie où le métalloïde est retenu devient d'un gris blanc, tandis que le reste de la spirale conserve son éclat et sa couleur naturelle.

A priori, on pouvait supposer la présence de l'arsenic dans l'eau de la solfatare de Pouzzoles. Cette substance, en effet, existe à l'état de sulfure dans les terres de l'ancien cratère, et particulièrement aux endroits où la température est élevée et où le dégagement des matières gazeuses est considérable, conditions qui se trouvent toutes deux continuellement réunies dans la grande fumerolle qui sort de ce qu'on appelle la *bouche de la solfatare*. On produit d'ailleurs, pour ainsi dire à volonté, le sulfure d'arsenic d'un rouge éclatant : il suffit d'introduire, dans la bouche, des corps solides, telles que pierres, briques, charbons, porcelaine, terre cuite, tubes de verre, fragments de bois et même

du papier, qui tous se recouvrent de petits cristaux du même sulfure arsenical : ces cristaux se déposent sur le bois et sur le papier après leur carbonisation.

L'expérience a démontré, ce que l'on pouvait également soupçonner, que l'eau thermale qui se trouve à la profondeur de 10 à 12 mètres au-dessous du sol dans le vaste cratère de la solfatare, et qui est le résultat de la condensation des vapeurs des nombreuses fumerolles et des infiltrations des eaux de pluie, à travers ces terrains volcaniques, contient, quoique en petite quantité, de l'arsenic.

Je donne les poids des matières dosées dans un litre d'eau de la solfatare de Pouzzoles. Les voici :

	gr.
Acide sulfurique (calculé anhydre)	1,473
Chlore	0,0085
Protoxyde de fer	0,1105
Chaux	0,101
Magnésie	0,0225
Potasse	0,017
Ammoniaque	0,0135
Alumine	0,335
Silice	0,315
Soude, manganèse, arsenic, matières organiques azotées, etc.	traces.
Eau	997,603
Total	1000,000

D'où il résulte que, dans l'eau de la solfatare de Pouzzoles, il existe de l'acide sulfurique libre ; car la quantité de cet acide, dosée dans un litre d'eau, dépasse de beaucoup celle qui serait nécessaire pour saturer les bases, même en les supposant à l'état de bisulfates de protoxydes. Par conséquent, le poids de 997gr,603 d'eau représente, non-seulement le liquide qui sert de dissolvant des matières dosées, mais aussi l'eau basique de l'acide sulfurique libre, et celle de constitution du composé ammoniacal et de l'alun complexe contenus dans ladite eau minérale.

Il n'est pas inutile de remarquer que, par l'évaporation et la concentration de cette eau thermale, on a un alun parfaite-

ment cristallisé, dans lequel, outre l'alumine, l'acide sulfurique et la potasse, on constate de l'ammoniaque, du protoxyde de fer, de la chaux et de la magnésie, formant ainsi un alun complexe par des moyens naturels. Dans les environs de Pouzzoles se trouvent plusieurs sources d'eaux thermo-minérales, mais aucune d'elles n'est chargée d'acide sulfurique à l'état libre.

L'eau de la solfatare de Pouzzoles pourra acquérir un jour une importance industrielle. L'analyse que je donne montre qu'il est possible de l'utiliser pour la fabrication des aluns et pour la préparation du bleu de Prusse. Mais, dès à présent, son action thérapeutique a été constatée par des expériences nombreuses : elle a un très-grand effet sur l'économie animale. On l'emploie à Naples, avec beaucoup de succès, sous forme d'application externe (lavages, bains entiers, douches, etc.) dans les maladies cutanées et les affections scrofuleuses; elle a même pu être donnée en boisson à la dose de 15 à 45 grammes. On l'a appliquée aussi, par de simples lavages, à la guérison des plaies anciennes et gangréneuses presque incurables, d'écoulements invétérés qui avaient résisté aux traitements ordinaires.

Les résultats de l'analyse quantitative de l'alun complexe qu'on obtient par la concentration de l'eau de la solfatare de Pouzzoles, et ceux du dosage des matières dont on n'avait signalé jusqu'ici que des traces, seront l'objet d'une prochaine communication à l'Académie.

Sur l'oxydation du fer; par M. P.-C. Calvert.

Les recherches que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie m'ont été suggérées par une question qui m'a été faite par sir Charles Fox, l'ingénieur du Palais de Cristal pour l'Exposition de 1851, savoir : Quelle est la composition de la rouille? Afin de pouvoir y répondre, j'ai analysé de la rouille recueillie loin de tout centre manufacturier, et l'on observera que sa composition est plus compliquée que celle qu'on lui attribue dans les ouvrages de chimie.

L'analyse d'un spécimen de rouille pris, par sir Charles Fox,

sur les parois extérieures du pont tubulaire, à Conway, et celle de rouille recueillie à Slangollen ont donné les résultats suivants :

Sesquioxyde..............	93,094	92,900
Protoxyde de fer............	5,810	6,177
Carbonate de protoxyde de fer....	0,900	0,617
Silice.................	0,196	0,121
Ammoniaque	trace	trace
Carbonate de chaux..........	»	0,295
	100,000	100,000

Cette composition m'a conduit à désirer connaître lequel des éléments composant l'atmosphère était la cause déterminante de l'oxydation du fer. Est-ce l'oxygène, la vapeur d'eau ou l'acide carbonique? Pour éclairer ce point, j'ai fait les expériences suivantes :

Des lames de fer et d'acier parfaitement décapées furent introduites dans des tubes contenant du mercure pur, et renversés sur une cuve de même métal ; j'introduisis alors dans ces tubes, respectivement, de l'oxygène parfaitement pur, de l'oxygène humide, et enfin les mêmes gaz mêlés à quelques millièmes d'acide carbonique. Pour éviter le contact des lames métalliques avec le mercure, chaque lame avait à son extrémité inférieure un bouton en gutta-percha.

Ayant, après quelques jours, observé que l'oxydation avait lieu d'une manière très-irrégulière, j'examinai au moyen de la loupe, et je découvris que chaque centre d'action était dû à un globule de mercure. Pour éviter cette cause d'erreur, je plaçai dans des tubes d'expérience les lames de fer et d'acier, et je remplaçai l'air atmosphérique par un courant gazeux, maintenu durant plusieurs heures. Les résultats obtenus furent les suivants :

Lames dans l'oxygène sec : pas d'oxydation. Lames dans l'oxygène humide : de trois expériences, une seule a présenté une légère oxydation.

Lames dans l'acide carbonique sec : pas d'oxydation.

Lames dans l'acide carbonique humide : légère incrustation, d'une couleur blanchâtre ; de six expériences, deux n'ont pas donné ce résultat.

Lames dans l'acide carbonique humide et oxygène : oxydation très-rapide.

Lames dans l'oxygène sec et ammoniaque : pas d'oxydation.

Ces faits m'ont conduit à conclure que la présence de l'acide carbonique dans l'atmosphère, et non l'oxygène ou la vapeur d'eau, détermine l'oxydation du fer.

J'ai aussi examiné l'action de l'oxygène sec, de l'oxygène humide, de l'acide carbonique seul et mélangé sur les lames de fer et d'acier, dont une moitié était dans une atmosphère gazeuse, tandis que l'autre plongeait dans de l'eau distillée.

Voici les résultats obtenus :

Lames de fer et d'acier, après un mois de contact avec l'oxygène pur : à peine oxydées, mais la partie plongée dans l'eau était couverte d'un dépôt abondant de peroxyde de fer, qui, comme je m'en suis assuré en constatant la présence de l'hydrogène dans la partie supérieure du vase, était dû à la décomposition de l'eau.

Lames en contact avec un mélange d'oxygène et d'acide carbonique : les lames plongées dans le mélange gazeux se sont couvertes, en quelques heures, d'une couche d'un brun verdâtre, due à la formation d'un mélange de protoxyde de fer et d'oxyde salin; la partie de la lame plongée dans le liquide est restée brillante pendant près d'un mois, ce qui tient à ce que le carbonate de protoxyde produit se dissolvait dans l'excès d'acide carbonique, et, comme preuve de ce fait, le liquide peu à peu est devenu trouble, en raison de l'hydrate de peroxyde de fer qui se séparait d'une couche d'un brun verdâtre qui s'était formée à la surface du liquide, et que l'analyse a montré être un mélange de carbonate de protoxyde de fer, d'oxyde salin et d'hydrate de peroxyde.

Ainsi ces expériences démontrent également l'influence de l'acide carbonique sur l'oxydation du fer, puisque les lames se sont trouvées attaquées quelques heures après leur immersion dans le mélange gazeux.

Lames de fer et acide carbonique : la lame, dans la partie gazeuse, a été attaquée après quelques jours et s'est couverte d'un dépôt brun verdâtre; la partie plongée dans l'eau est restée brillante, et il s'est produit une masse blanche à la jonction de l'eau et de la partie gazeuse; cette masse était du carbonate de protoxyde de fer.

Action de l'eau sur le fer. — Des lames de fer ou d'acier plongées dans de l'eau distillée, purgée autant qu'il est possible de mélanges gazeux, sont restées brillantes pendant plusieurs semaines; mais peu à peu, çà et là, des points d'oxydation se sont montrés : je crois qu'ils étaient dus à des impuretés contenues dans le fer, lesquelles ont déterminé des courants galvaniques et par là causé l'oxydation du fer, de même que l'on

peut retarder ou accélérer l'oxydation de ce métal en couvrant un centième de sa surface avec une ligature de zinc ou de platine. Je suis porté à croire que le fer *pur* ne se rouillerait pas dans l'eau.

J'ai aussi examiné l'action des alcalis sur le fer. On savait, depuis longtemps, que les alcalis caustiques empêchent l'oxydation du fer; mais j'ai observé ce fait curieux, que, si l'on plonge la moitié d'une lame de fer dans une solution alcaline faible, non-seulement pendant plusieurs mois elle n'est pas attaquée, mais encore l'autre moitié de la lame qui est dans l'oxygène reste également brillante. Ce qui accroît l'intérêt de ce fait curieux, c'est que les solutions de carbonates et bicarbonates alcalins agissent de la même manière. J'ai fait un grand nombre d'expériences pour en trouver l'explication : je n'ai pas réussi.

M. Chevreul, après avoir communiqué les recherches de M. Calvert sur la composition de la rouille, rappelle les faits suivants :

1° Claude Bourdelin observa le premier, en 1683, la production de l'ammoniaque (*sel volatil*) sous l'influence de l'eau aérée sur l'acier.

2° Ét.-Fr. Geoffroy, en 1720, observa que le fer qui se rouille sous l'influence de l'air et de l'humidité contient de l'ammoniaque.

3° Proust reconnaît l'ammoniaque dans de la limaille de fer qui s'était rouillée à l'air.

4° Vauquelin reconnut l'ammoniaque dans les taches de rouille d'une hache que l'on soupçonnait avoir servi à commettre un meurtre, résultat qu'on ne doit jamais perdre de vue en médecine légale lorsqu'un fait analogue se présente aux experts.

5° On a reconnu dès longtemps la présence de l'ammoniaque dans des argiles ferrugineuses, fait important pour l'agriculture.

6° M. Calvert pense que le fer pur ne décompose pas l'eau pure à la température ordinaire (et probablement dans l'obscurité).

S'il en est ainsi, le fait gagnerait en intérêt si l'on considère,

comme M. Chevreul l'a constaté, que le protoxyde de fer hydraté blanc décompose l'eau.

M. Chevreul rappelle ces faits sans se prononcer sur l'origine de l'ammoniaque, sans discuter l'observation d'Austin (1788), que le fer humecté d'eau et sur le mercure donne naissance à de l'ammoniaque dans le gaz azote et aussi dans le gaz nitreux.

Pour se prononcer sur la question, il faudrait rechercher s'il n'y a pas différents effets successifs; par exemple si, lorsque la rouille se forme à l'air, ce n'est pas de l'ammoniaque atmosphérique condensée par la pluie qui s'unit à du peroxyde de fer déjà formé, comme cela a lieu dans beaucoup de cas; ainsi l'on trouve de l'ammoniaque unie à l'argile.

Note sur la vitalité de la levûre de bière; par M. Melsens.

1. Tous les faits connus sur la fermentation alcoolique ont définitivement établi que ce phénomène est corrélatif de manifestations vitales et confirment les opinions émises par Cagniard-Latour, M. Schwann et M. Pasteur. J'ai étudié quelques circonstances de nature à influer sur la conservation, l'énergie de la vitalité du ferment alcoolique, ou sur sa destruction, en rapprochant mes observations des expériences faites sur la vitalité de graines ou d'animaux.

2. *Fermentation à la température de zéro.* — On sait, d'après Edwards et d'après Colin, que les graines ne germent pas à zéro. J'ai constaté que, contrairement à l'opinion généralement admise, les moûts fermentent à zéro; la fermentation est très-lente, à la vérité, mais continue; les quantités d'acide carbonique et d'alcool produites sont relativement très-faibles. J'ai congelé de la levûre en suspension dans l'eau, en la maintenant pendant quelques heures entre 15 et 20 degrés. D'autre part, j'ai congelé une solution de sucre, puis fait un mélange convenable des masses refroidies, que j'ai introduites dans des flacons également refroidis; ceux-ci étaient munis de longs tubes abducteurs et enfouis au centre d'une masse de neige fondante.

3. *Congélation de la levûre sous pression.* — J'ai fait une série d'expériences pour étudier l'influence de la pression, en congelant de la levûre humide ou immergée dans l'eau, en opérant dans des tubes métalliques très-résistants. J'ai beaucoup varié les conditions de ces expériences et j'en ai répété quelques-unes en employant des bombes capables de résister à plus de 8,000 atmosphères de pression (celle-ci étant calculée d'après la formule donnée par M. le général Piobert). Ces bombes, remplies d'eau et de levûre, refroidies à 4°,1, hermétiquement fermées ensuite, ont été plongées dans un mélange réfrigérant et ont éclaté au bout de quelque temps. Le ferment qui avait subi cet effort a pu déterminer la fermentation du sucre; mais il faut cependant remarquer que l'on constate, dans la plupart des cas, que la fermentation, provoquée par une levûre pareille, subit un arrêt, et qu'elle ne se produit, ni aussi rapidement, ni aussi complétement qu'en opérant avec la même levûre employée telle que le commerce la livre.

4. *Congélation de la levûre ou d'un moût dans la pâte d'éther et d'acide carbonique solide dans le vide.* —Les expériences d'Edwards et de Colin, de Cagniard-Latour et de M. Boussingault, soit sur la levûre sèche, soit sur les graines, sont assez connues. Il en est de même de celles de Spallanzani et de Doyère sur les rotifères. Je ferai observer à ce sujet que l'albumine ne se coagule pas par les froids les plus intenses; une dissolution d'albumine congelée par l'acide carbonique solide se dégèle sans présenter le phénomène de la coagulation ou les apparences que l'on observe lors de la congélation de la solution de fécule.

Voici succinctement quelques-unes de mes expériences. A différentes reprises j'ai enfoui de la levûre du commerce (*Preszhefe*) dans l'acide carbonique solide que je laissais évaporer à l'air libre; parfois je faisais un bourrelet de levûre autour du réservoir d'un thermomètre à minima vertical, construit par M. Baudin. J'enfermais le tout dans un tube scellé à la lampe; ce tube, entouré de pâte d'éther et d'acide carbonique solide, était maintenu pendant plusieurs heures dans le vide. Des levûres ainsi traitées, puis réchauffées lentement, produisent encore la fermentation, mais celle-ci ne se manifeste qu'après un temps plus ou moins long; la levûre a perdu de

son énergie; son aspect physique a changé. J'ai opéré sur un moût afin de lever les objections que l'on peut faire aux expériences qui précèdent, d'après les opinions de M. Schwann et de M. Pasteur relatives à l'introduction de germes par l'air non calciné, l'eau, etc. Un moût a été divisé en trois parties: la première a servi de terme de comparaison; dans la deuxième on a tué le ferment par une exposition au bain-marie, après l'avoir mis dans un tube scellé à la lampe. On constate, dans ce cas, que la fermention est indéfiniment arrêtée. La troisième partie du moût a été congelée d'abord, puis introduite avec un thermomètre à minima dans un matras d'essayeur que l'on a scellé à la lampe. Ce matras a été introduit dans la pâte d'éther et d'acide carbonique solide et porté, après un refroidissement prolongé à l'air libre, sous le récipient de la machine pneumatique; la température indiquée par le thermomètre était de —91 degrés. A sa sortie du vide, le matras, entouré d'une grande quantité d'acide carbonique solide et placé dans un vase en verre, a été enveloppé d'une grande quantité de linge et abandonné pendant la nuit.

Le lendemain, j'ai ajusté à la pointe du matras un tube en caoutchouc et un tube abducteur en verre lavés à l'eau bouillante; puis j'ai cassé la pointe, préalablement lavée à l'eau bouillante, à travers le caoutchouc. J'ai constaté d'abord une pression du dedans en dehors, et cinq ou six heures après, l'appareil étant placé dans un milieu à 20 degrés environ, la fermentation a été très-manifeste; elle a continué pendant plusieurs jours.

5. *Résistance de la levûre dans les moûts à température élevée.* — La détermination de la limite supérieure exacte de température, passé laquelle la fermentation cesse dans les moûts, offre des difficultés réelles. D'après M. Pasteur, dont l'opinion est partagée par M. Marès, la température la plus élevée à laquelle puisse parvenir spontanément une fermentation alcoolique, dans les grands vases de l'industrie, ne dépasse pas 40 degrés.

J'arrive à affirmer, contrairement à l'opinion émise par quelques chimistes, que la fermentation *industrielle* de la mélasse, par exemple, est impossible à la température de 45 degrés,

surtout en Belgique, où les fermentations ne durent que vingt-quatre heures environ.

Voici le résultat de mes observations. L'élévation de température paraît activer et favoriser la fermentation jusque vers 37 à 40 degrés; lorsqu'on dépasse ce terme, la fermentation ne tarde pas à se ralentir. En maintenant la température entre 44 et 45 degrés, il arrive presque toujours que tout dégagement d'acide carbonique cesse après cinq ou six heures. Le ferment n'est cependant pas absolument tué; le fermentation peut renaître spontanément après douze ou vingt-quatre heures, parfois plus.

M. Dubrunfaut, d'après des observations inédites, a constaté que la fermentation dans les moûts chauffés était d'autant plus retardée que la température avait été plus élevée. Il résulte de quelques-unes de mes expériences que la température de 70 à 75 degrés suffit pour *tuer* définitivement la levûre.

6. *La vitalité de la levûre est détruite, lorsque la fermentation, produite en vase clos, élève la pression jusqu'à* 25 *atmosphères environ.* — J'ai introduit un moût additionné d'un excès de levûre, dans l'appareil de MM. Mareska et Dony, maintenu à 30 degrés environ; après vingt-quatre ou trente-six heures de fermentation, la pression s'est élevée à 25 atmosphères, et n'a plus augmenté.

Après un mois, on a examiné le liquide et constaté la présence de beaucoup de sucre. A l'air libre, la levûre morte se dépose au fond du liquide sucré, et celui-ci, après filtration, fermente parfaitement par l'addition de levûre fraîche. Cette expérience, qui touche à l'industrie des vins mousseux, comporte des détails qui ne peuvent prendre place dans cet extrait.

Conclusions. — D'après mes expériences : 1° la fermentation est possible au sein de la glace fondante, température à laquelle les graines ne germent pas; 2° la levûre résiste à la congélation au sein de l'eau et à l'effort de dilatation qui brise des vases capables de supporter plus de 8,000 atmosphères de pression; 3° l'énergie du ferment est diminuée, mais sa vie n'est pas détruite par les froids les plus intenses que l'on puisse produire (environ 100 degrés au-dessous de zéro); 4° la fermentation alcoolique est au moins suspendue lorsque la température est

maintenue à 45 degrés pendant quelque temps; 5° la fermentation alcoolique est arrêtée lorsqu'on opère en vase clos, quand l'acide carbonique produit exerce une pression d'environ 25 atmosphères, et, dans ce cas, la levûre est *tuée*.

M. Boussingault, à l'occasion de cette communication, s'exprime comme il suit :

Ce qui me surprend dans les intéressantes observations de M. Melsens, ce n'est pas qu'un globule de levûre ait supporté impunément une température extrêmement basse, ayant pu moi-même soumettre différentes graines au froid résultant de la volatilisation de l'acide carbonique solide sans qu'aucune de ces semences ait perdu sa faculté germinative. Ce qui m'étonne, c'est ce fait curieux, que j'accepte comme vrai, puisqu'il a été constaté par un observateur aussi habile que M. Melsens, que des globules de levûre de bière, fonctionnant dans un milieu sucré, ne soient pas détruits par un froid intense; que leur vitalité soit seulement suspendue pour se manifester de nouveau au retour d'une température favorable à leur développement. C'est ce que je crois, en fondant ma conviction sur une pratique adoptée dans les vignobles de la Bourgogne, dont M. de Vérgnette-Lamotte a fait une étude très-approfondie, que les vins, après avoir subi la congélation, n'éprouvent plus de fermentation secondaire et sont d'une conservation indéfinie (1). M. Pasteur, dont personne ne récusera la compétence en pareille matière, a dit d'ailleurs devant l'Académie que M. de Vergnette-Lamotte avait, avec beaucoup de succès, employé le froid et la congélation à l'amélioration des vins.

---

(1) « Le vin congelé devient plus riche en alcool, et la séparation des substances azotées paraît complète... L'excédant de richesse alcoolique ne correspond pas au déchet qui résulte de la congélation. Ainsi, des vins rouges de 1841, premiers crus, contenant 12,27 p. 100 d'alcool, on n'a obtenu qu'une richesse alcoolique de 12,61 p. 100, après les avoir concentrés à la gelée avec un déchet de 7 p. 100. »

Comme conclusion de son travail, M. de Vergette-Lamotte admet « que le mérite des vins congelés consiste à n'être plus sujets à subir de fermentation secondaire, et à pu former des dépôts dans les fûts ou dans les bouteilles, et qu'ils sont, en outre, d'une durée indéfinie. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3° série, t. XXIII, p. 353.)

En décembre 1848, ayant exposé à nne température de — 6 à — 10 degrés du vin blanc du Liebfrauenberg, récolté en 1846, dont la teneur en alcool était de 12,5 pour 100, j'ai été à même de reconnaître la parfaite exactitude des faits observés par M. de Vergnette-Lamotte : du bitartrate de potasse, des matières azotées se sont précipités à mesure que le vin refroidissait, et je me suis assuré que les *glaçons* donnaient, après leur fusion, un liquide notablement alcoolique, et que, par conséquent, ces *glaçons* ne sont pas, comme on le croit encore assez généralement, de l'eau congelée à peu près pure.

Dans cet ordre d'idées que le froid, comme la chaleur, devait tuer les sporules, les ferments, en un mot les germes de toute nature, j'ai maintenu, dans des mélanges réfrigérants différents liquides d'origine organique jusqu'à ce que les vases dans lesquels ils étaient enfermés eussent acquis une température de — 12 à — 15 degrés. Ces préparations remontent à une dizaine d'années, et, si l'Académie le désirait, je pourrais lui montrer :

Du suc de canne à sucre,
Du bouillon,
Du lait.
De l'urine,

conservés par ce moyen, et dans un état aussi parfait que si la conservation eût éte assurée en appliquant à ces liquides le procédé d'Appert.

Ce résultat était facile à prévoir, d'après les principes aujourd'hui admis dans la science, et je me serais dispensé de le porter à la connaissance de l'Académie, sans la circonstance qui m'a fait prendre la parole.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur la régénération des résidus de la fabrication du chlore; par M. WALTER WELDON.

Plusieurs méthodes ont déjà été proposées pour la transformation du chlorure de manganèse en peroxyde; mais aucune

de ces méthodes n'a pu être employée dans l'industrie, parce qu'elles demandent des dispositions trop coûteuses.

D'après M. Walter Weldon, par sa manière de traiter les résidus des usines à gaz, on doit faire diminuer de 80 p. 100 les dépenses en peroxyde de manganèse, et de 40 p. 100 la quantité d'acide chlorhydrique. Voici ce procédé : les résidus sont traités d'abord par du carbonate de chaux pour neutraliser l'acide libre et pour précipiter un peu de fer contenu dans la liqueur, après quoi on laisse déposer. Après quelques heures, on décante le liquide dans un autre réservoir, et on ajoute à peu près le double de la quantité de chaux nécessaire pour précipiter tout le manganèse; enfin on fait passer à travers le mélange un courant d'air, jusqu'à ce qu'il soit devenu noir. Comme le précipité se réunit mal, il faut laisser déposer pendant 12 heures; on enlève alors la solution claire, et on pompe la masse noire du fond des appareils générateurs.

Dans ce procédé, le seul produit à jeter est une solution parfaitement neutre de chlorure de calcium.

La substance noire qui se forme dans la réaction est du sesquioxyde de manganèse Mn^2O^3 dans lequel MnO est remplacé par CaO. L'auteur nomme ce produit *manganite de chaux*.

L'emploi d'un excès de chaux s'explique facilement. Tandis que le protoxyde de manganèse ne se transforme sous l'influence de l'air qu'en sesquioxyde, la chaux en excès remplace le protoxyde de manganèse dans le sesquioxyde, et tout le manganèse passe à l'état de bioxyde.

Le manganite de chaux, à cause de son extrême division, se dissout si facilement dans l'acide chlorhydrique qu'il neutralise plus de 95 p. 100 de l'acide employé, et de là, l'économie sur l'emploi de l'acide chlorhydrique.

(*Bull. de la Soc. chim.*)

Sur l'époque de la récolte des feuilles de digitale pourprée; par M. F. Schneider, pharmacien à Bâle.

Les pharmacopées et les traités spéciaux conseillent en général de faire la cueillette des feuilles de digitale au moment de la floraison. M. Schneider a reconnu que les feuilles que lui

envoyaient chaque année, vers la fin de mai et au commencement de juin, les herboristes de la Forêt-Noire, avaient une très-belle apparence, mais que l'infusion aqueuse de ces feuilles donnait rarement lieu à un précipité très-intense par l'acide tannique. Un ancien pharmacien, qui habite au pied de la Forêt-Noire, s'offrit à lui fournir de la digitale. Il ne la recueillit qu'au mois d'août et au commencement de septembre, ainsi qu'il avait constamment procédé durant le cours d'une longue pratique, et même il prit les feuilles inférieures des tiges qui ne devaient porter de fleurs que l'année suivante. M. Schneider a obtenu avec ces feuilles une infusion fortement colorée, d'une odeur et d'une saveur très-prononcées, qui donnait avec l'acide tannique un précipité immédiat et très abondant.

Il serait donc préférable, d'après M. Schneider, de ne récoller les feuilles de digitale qu'après la floraison, vers la fin de l'été. (*Mon. scient.*)

Sur un nouveau réactif pour reconnaître la présence de la résine de gayac dans la résine de jalap du commerce; par M. Blacher, pharmacien à Pont-d'Ouilly.

Le procédé que propose M. Blacher pour constater la présence de la résine de gayac dans celle de jalap, est, d'après l'auteur, très-sensible, prompt et facile à exécuter. Lorsqu'après avoir mis dans un mortier de porcelaine 50 centigrammes de résine de gayac pure et pulvérisée, et 20 centigrammes d'oxyde noir de cuivre, on triture le tout avec une vingtaine de gouttes d'alcool, il ne se produit d'abord aucune réaction; mais si à ce mélange on ajoute une quinzaine de gouttes d'ammoniaque, on obtient par la trituration, en moins d'une minute, une belle couleur vert-pomme.

Si maintenant on opère aux mêmes doses et de la même manière avec de la résine de jalap pure, rien de semblable ne se passe: la coloration brune du mélange se maintient constamment.

M. Blacher assure qu'il a fait de nombreux essais, et qu'il a obtenu toujours les mêmes résultats.

Bain conseillé dans le traitement externe des malades atteints d'affections saturnines; par M. Méhu.

Dans un bain contenant deux hectolitres d'eau ordinaire, on verse une solution d'hypochlorite de soude, préparée de la manière suivante :

Chlorure de chaux, sec.	400	grammes.
Carbonate de soude cristallisé	800	—
Eau.	10,000	—

On triture le chlorure de chaux dans un mortier de porcelaine avec une partie de l'eau, qu'on renouvelle à plusieurs reprises, en ayant soin de verser chaque fois le liquide sur un linge serré pour retenir la partie insoluble. On ajoute ensuite à la solution le carbonate de soude cristallisé, dissous dans le reste de l'eau. Il se dépose du carbonate de chaux insoluble, et il reste en dissolution de l'hypochlorite de soude qu'on verse dans l'eau du bain. On peut aromatiser le bain avec un peu d'essence de citron ou d'eau de Cologne, pour masquer l'odeur, d'ailleurs peu prononcée, de chlore.

En somme, ce bain ne contient que 1/500 de son poids d'hypochlorite de soude, tandis que la solution officinale du codex renferme 1/45 de son poids de chlorure.

Le malade reste une demi-heure dans l'eau et se frictionne soit avec les mains, soit avec une brosse, les parties noircies par le plomb. Il en sort blanchi, *remis à neuf*, selon l'expression d'un ouvrier sur lequel M. Méhu a expérimenté les bains d'hypochlorite de soude.

Ces bains recevront certainement d'utiles applications dans la plupart des cas où la peau est soumise à l'influence des poussières métalliques.

Essai chimique des ipécacuanhas officinal et strié; par M. Attfield.

Dans ces derniers temps, une grande quantité d'un nouvel ipécacuanha fut envoyé à Londres par des négociants de Bogota (Nouvelle-Grenade). Cette variété n'était ni annelée ni

ondulée, comme le *cœphalis ipécacuanha*, mais elle était striée longitudinalement. Cet ipécacuanha était souple et élastique comme le caoutchouc. Le professeur Attfield, appelé à examiner cette racine, la reconnut aisément pour le *Psychotria emetica* ou Ipécacuanha strié.

Pelletier l'avait analysé en 1820; il en avait extrait 9 p. 100 d'émétine, tandis que le cœphélis lui avait donné 16 p. 100. M. Attfield trouve ces rendements exagérés. L'émétine n'était pas pure. Reprenant ces deux analyses, il a obtenu du *Cœphélis* 17 p. 100 d'émétine impure qui s'est réduite à 10 1/2 p. 100 d'émétine pure, et pour le *Psychotria*, le rendement a été de 10 1/2 de la première et 6 1/4 de la seconde émétine. M. Attfield a trouvé que l'émétine de Pelletier devait son impureté à une matière sucrée.

L'analyse du psychotria envoyé de Bogota n'a fourni que 2 3/4 p. 100 d'émétine pure.

La conclusion de cet essai analytique est décisive. Un tel ipécacuanha doit être repoussé des marchés européens. S'il devait s'y présenter entier, la grande différence qui existe entre le Cœphélis et le Psychotria empêcherait leur mélange. Mais les deux racines étant pulvérisées, leur mélange ne pourrait être décelé que par l'analyse, et le praticien n'a pas souvent le loisir de faire de pareils travaux.

Le tableau suivant présente du reste les résultats obtenus par Pelletier d'une part, et par M. Attfield de l'autre, avec les divers ipécacuanhas:

Cœphelis ipécacuanha.

Pelletier.		*Attfield.*		
Émétine	16,0	Émétine impure	17,0	p. 100.
Cire	6,0	— pure	10,5	—
Matière grasse	2,0			
Gomme	10,0			
Amidon	42,0			
Fibre	20,0			
Acide gallique	Traces.			
Perte	4,0			
	100,0			

Psychotria emetica.

a. — CASSANT.

Pelletier.

Émétine	9,0
Matière grasse	12,0
Fibre, gomme, amidon	79,0
	100,0

Attfield.

Émétine impure	10,5
— pure	6,4
Etc., etc.	83,1
	100,0

b. — ÉLASTIQUE.

Attfield.

Émétine pure	2,75
Sucre de raisin	5,39
Sucre de canne ou matière analogue	34,00
Matière albuminoïde	3,02
Fibre, matière grasse, sels, etc.	54,84
	100,0

Pommade antinévralgique; par M. le docteur ROUAULT.

Extrait aqueux de belladone	14	grammes.
Extrait d'opium	2	—
Axonge	14	—

Mêlez. Frictionnez les régions affectées de douleurs névralgiques avec gros comme une noisette de cette pommade. Chaque friction sera prolongée huit à dix minutes, c'est-à-dire jusqu'à complète absorption du corps gras.

Caustique contre les engorgements du col utérin; par M. le Dr BARADUC.

Proto-nitrate acide de mercure liquide	10	grammes.
Teinture d'iode	2	—

Mêlez. Cet escharotique égale en puissance l'action du fer rouge. T. G. (*Journ. des conn. médic.*)

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 1er JUIN 1870.

Présidence de M. MIALHE.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. L. Soubeiran fait observer que l'analyse des écorces du

Cinchona calysaya qu'il a présentées dans la dernière séance a été faite par M. Vigier jeune et non par M. Delondre.

MM. Boudet, Desnoix et Louradour annoncent à la Société que M. Adrian, l'un de ses membres, grièvement brûlé par de l'éther dans son laboratoire, est aujourd'hui dans un état plus satisfaisant. MM. Bussy et Desnoix se chargent de transmettre à M. Adrian les témoignages du vif intérêt que la Société porte à sa situation.

La Société reçoit une lettre de M. Petit, d'Issoudun, correspondant de la Société, qui, nouvellement fixé à Paris, demande le titre de membre résidant.

M. Carpentier, pharmacien à Paris, demande également le titre de membre résidant.

MM. Grassi et Lebaigue sont chargés de faire un rapport sur ces deux candidatures.

MM. Lecanu, Planchon, Chatin et Gobley demandent le titre de membres correspondants pour M. V. Herran, ministre plénipotentiaire des républiques de Honduras et San-Salvador en France, et pour M. Rafael Zaldivar, envoyé extraordinaire et ministre plénipotentiaire de San-Salvador près la Confédération germanique du Nord. Ces deux candidats ont rendu de grands services à l'histoire naturelle, et l'un d'eux, M. V. Herran, a appartenu à la carrière pharmaceutique. MM Planchon, L. Soubeiran et J. Regnauld sont chargés de faire un rapport sur ces deux candidatures.

La Société apprend avec regret la mort de l'un de ses plus anciens correspondants, M. Leroux, pharmacien à Vitry-le-François, inhumé le 22 mai 1870, à l'âge de soixante-quinze ans. M. Leroux est l'auteur de la découverte de la salicine.

M. Stan. Martin offre au musée de l'École de pharmacie : 1° l'écorce d'un palmier, ou d'un carnaubier, remarquable par l'enlacement de ses couches qui présente l'aspect d'une masse de tissus superposés; 2° de longues tiges de lin blanc avec lequel on fabrique des cordes à Rio-de-Janeiro.

MM. Collas et Congnet font hommage à la Société : 1° d'un échantillon de fer réduit en plaques, obtenu par l'électricité; 2° du même fer porphyrisé; 3° de ce fer porphyrisé mis en capsule.

La Société reçoit les ouvrages imprimés suivants : 1° une note sur la liqueur et l'eau de goudron de Guyot, par M. Magnes-Lahens; 2° une brochure annonçant la réunion à Moulins, le 1er août 1870, de la XXXVIIIe session du Congrès scientifique; — 3° *On a species of Ipomæa, affording Tampico jalap by Daniel Hanbury*; — 4° le Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux; — 5° le Bulletin de la Société de pharmacie de Bruxelles; — 6° le Journal de pharmacie d'Anvers; — 7° le Journal de chimie médicale; — 8° le Journal de pharmacie et de chimie; — 9° *The Chemist and Druggist*; — 10° *Pharmaceutical Journal and Transactions*; — 11° *American Journal of Pharmacy*; — 12° *Jornal de Pharmacia* de Lisbonne; — 13° *El restaurador farmaceutico*; — 14° *Revista farmaceutica de Buenos-Ayres*; — 15° l'Art dentaire; — 16° la Revue de la décentralisation.

M. Méhu dépose aux archives deux comptes rendus des séances publiques de la Société de pharmacie de Paris pour l'an XIV et l'année 1806.

M. Poggiale présente de la part de M. Latour correspondant, une note sur la préparation des bromhydrates de quinine et de cinchonine.

M. L. Soubeiran transmet à la Société les témoignages de la haute estime et de sympathie que lui a exprimés pour elle la Société de pharmacie de la Grande-Bretagne, et se félicite de l'accueil extrêmement bienveillant qu'il a reçu de cette société à son dernier voyage à Londres.

M. Bussy rend compte des dernières expériences de M. H. Sainte-Claire-Deville, concernant l'action de la vapeur d'eau sur le fer.

MM. Boudet et Poggiale entretiennent la Société de la discussion qui a eu lieu à l'Académie de médecine sur le vinage des vins. M. Poggiale rappelle les conclusions et les principaux points de son argumentation.

M. Attfield, professeur de chimie à Londres, est nommé à l'unanimité membre correspondant étranger.

L'ordre du jour appelle la discussion du rapport de M. Jeannel sur la proposition faite par M. Cap de former une association pharmaceutique française en affiliant les sociétés des

départements à la Société de pharmacie de Paris. Un grand nombre de membres prennent part à cette discussion. La proposition n'est pas adoptée.

M. Petit lit une note sur la préparation de l'iodure d'amidon.

M. Lefort rappelle que dans certaines fabriques on prépare l'iodure d'amidon avec une solution alcoolique d'iode.

M. Petit lit une note concernant l'action des dissolutions métalliques sur la résine de gayac. Ce dernier travail est dû à M. J. Hardy.

La séance est levée à quatre heures et demie.

SOCIÉTÉ DE SECOURS DES AMIS DES SCIENCES.

Treizième séance publique annuelle tenue le 20 avril 1870 à la Sorbonne, sous la présidence du maréchal Vaillant, membre de l'Institut.

Le président, après avoir ouvert la séance, a donné la parole à M. Félix Boudet pour rendre compte de la gestion du conseil d'administration pendant l'exercice de 1869.

M. Léon Vaillant a ensuite exposé les travaux et les découvertes de Sars, l'illustre naturaliste norwégien, que la mort vient d'enlever à la science.

M. Henri Sainte Claire-Deville a terminé la séance en signalant les principaux résultats des recherches qu'il a entreprises sur la formation des étincelles. Plusieurs expériences, aussi ingénieuses que brillantes, ont excité vivement l'intérêt de l'auditoire.

En offrant à la Société des amis des sciences les prémices d'une œuvre qu'il n'a pas encore achevée, l'éminent professeur a voulu lui donner un nouveau témoignage d'un dévouement qui, depuis l'origine de cette institution, a puissamment contribué à sa prospérité.

A notre grand regret, il nous est impossible de résumer ici cette remarquable conférence parce que les faits nouveaux qui

ont été observés par l'auteur ont besoin d'être accompagnés de preuves scientifiques et d'analyses détaillées qu'il se réserve de publierdans les *Annales de chimie et de physique*.

Nous nous empresserons d'offrir à nos lecteurs une analyse de cet important mémoire dès qu'il aura paru.

L'excellente notice de M. Léon Vaillant sur la vie et les travaux de Sars se trouve tout entière dans le *Compte rendu de la Société des amis des sciences* qui vient de paraître à la librairie Hachette. Son étendue ne nous permet pas de l'insérer dans notre journal; nous devons nous borner à y reproduire les principaux passages du discours de M. Boudet :

MESDAMES, MESSIEURS,

Lorsque notre Société possédera un capital de 400,000 fr., disait Thénard quelque temps avant sa mort, le succès de mon œuvre ne sera plus incertain.

Aujourd'hui ce vœu de notre fondateur est accompli, le capital de 400,000 fr. est dépassé, la Société de secours des amis des sciences repose sur des bases assez solides pour que son existence soit désormais assurée; mais gardons-nous de croire que notre but soit atteint, et qu'il nous soit permis de ralentir nos efforts pour assurer aux savants malheureux les ressources les plus nécessaires.

Depuis treize ans nous avons encaissé, capital et intérêts, 760,000 francs; nous avons donné en secours 280,000 francs répartis entre quarante et une familles et, déduction faite de nos frais généraux, nous avons formé un capital qui dépasse aujourd'hui 400,000 francs placés en rentes 3 p. 100 et en obligations de chemins de fer garanties par l'État.

Voilà, sans doute, une situation magnifique et qui montre avec quelle sagesse ont été conçues nos dispositions statutaires.

Votre Conseil, en se conformant à ces dispositions, a pu répandre vos bienfaits sur un très-grand nombre de familles, sans jamais s'engager au delà de ses ressources, et en même temps il a constitué et assuré le patrimoine des savants.

Mais si nous entrons dans les détails de notre gestion an-

nuelle, les choses ne se présentent plus sous un aspect aussi satisfaisant. En 1868, nous avons dû employer en secours presque toute la quotité disponible pour cet usage. En 1869, malgré l'accroissement de nos revenus résultant d'une capitalisation de 29,000 francs que nous avions pu faire l'année précédente, nous avons atteint la dernière limite de notre budget de secours et nous n'avons pu capitaliser que 10,552 francs.

L'année 1870 commence dans des conditions plus favorables. Nous venons de recueillir un legs de 10,000 francs qui a été fait à la Société par M. Poisat, affineur du commerce, l'un de ces généreux amis des sciences qui, en 1857, répondant au premier appel de Thénard, ont formé avec lui notre capital de fondation. Les pertes que nous avons faites de Mmes André Jean, Binet et Silbermann, ont diminué nos charges pendant les derniers mois de l'exercice, mais les vides que la mort a produits dans les rangs de nos pensionnaires ont été rapidement comblés par de nouvelles infortunes, et bien que notre budget de secours s'élève à 32,093 francs; engagés déjà pour une somme de 31,300 francs, il ne nous reste plus aujourd'hui que 1,093 francs pour faire face à une demande de secours qui est en ce moment soumise à l'examen d'une commission spéciale et aux événements qui peuvent se produire pendant les derniers mois de 1870.

Telle est notre situation, Messieurs, malgré la réserve de plus en plus sévère que nous imposons à nos sympathies.

Pouvions-nous faire moins, en effet, que d'élever de 1,000 francs à 1,200 francs les secours accordés à Mme Petit, de Toulouse, et à la famille Nicklès? Pouvions-nous refuser une allocation de 500 francs à Mlle Silbermann, au moment où elle perdait sa mère, après lui avoir prodigué pendant deux ans les soins les plus tendres et avoir compromis pour elle ses ressources de travail?

Un professeur distingué, subitement arrêté dans le cours de son enseignement par une affection incurable, réduit à la détresse par les sacrifices qu'il a faits dans l'espoir de recouvrer la santé, n'a plus à l'avenir d'autres moyens d'existence qu'une modique pension de retraite. Que deviendra-t-il pendant ses longs jours d'attente avant de recevoir le premier terme de

cette pension? Il s'adresse à la Société, il remplit les conditions de nos statuts. Nous lui avons accordé un secours de 100 francs par mois jusqu'au moment où sa pension de retraite sera liquidée.

Enfin nous avons été heureux de pouvoir assister dans leur infortune la veuve et la jeune fille d'un inventeur qui a cherché à réaliser l'application de la photographie à l'art du topographe.

M. Auguste Chevalier, auteur de la planchette photographique qui porte son nom, est mort en 1868, après douze années d'études incessantes pour perfectionner et vulgariser son invention, qui a été l'objet d'un rapport favorable à l'Académie des sciences.

Mme Chevalier a reçu de l'Empereur une pension viagère de 600 francs, votre Conseil a voté un secours de 600 francs pour cette veuve si digne d'intérêt et pour sa jeune fille.

Vous voyez, Messieurs, par ce rapide exposé de nos actes et de notre situation, combien cette situation si forte dans son ensemble est néanmoins précaire en quelque sorte.

Nous avons un capital considérable qui est la garantie de notre durée et en même temps nous vivons dans la crainte incessante de voir nos fonds de secours devenir insuffisants en présence des infortunes les plus touchantes et de nos plus pressantes obligations.

Quel moyen de développer nos ressources de manière à nous affranchir de cette pénible préoccupation, si ce n'est de faire un chaleureux appel aux amis des sciences, de leur dire que leur titre de membres de la Société des amis des sciences leur fait un devoir à chacun d'exercer une active propagande et d'amener dans nos rangs de nouveaux et nombreux souscripteurs.

Un fait mémorable se passe aujourd'hui sous nos yeux, Messieurs et chers collègues : le modeste pasteur d'une paroisse du diocèse de Berghen en Norwége, devenu, par des travaux considérables et par une grande découverte, une des gloires des sciences naturelles, vient de mourir laissant une nombreuse famille dans le dénûment. A cette extrémité du monde civilisé pouvait-il exister une Société de secours des amis des sciences

pour secourir cette intéressante famille, quand il y a treize ans une pareille institution n'existait encore ni en France ni en Europe? La misère semblait donc prête à s'appesantir sur la veuve et les enfants d'un homme qui avait accompli une grande conquête scientifique et illustré sa patrie, mais le sentiment de la fraternité scientifique n'avait pas été en vain provoqué et mis en action par Thénard. En Angleterre M. Gwinn Jeffreys et en France un de nos jeunes collègues, M. Émile Alglave, ont pris l'initiative d'une souscription en faveur de la famille Sars. Les savants de l'Allemagne et de la Belgique se sont émus à leur tour, et aujourd'hui la souscription, toujours ouverte, a déjà produit des sommes importantes.

Cette manifestation de sympathie internationale pour un savant des plus lointaines contrées du Nord n'est-elle pas une preuve éclatante des progrès de la fraternité scientifique, un argument puissant en faveur de l'œuvre de Thénard? Ne donne-t-elle pas une force nouvelle à nos instances lorsque nous convions tous ceux qui en France aiment et cultivent les sciences, tous ceux qui jouissent de leurs bienfaits, à s'unir à nous pour que jamais la misère ne puisse plus atteindre un savant français et sa famille.

Votre Conseil a chaleureusement applaudi à cette souscription universelle qui vient de créer un lien nouveau entre les savants du monde civilisé, et il a pensé que si la Société, retenue par les termes formels de ses statuts, devait s'abstenir d'y prendre part, elle serait heureuse de s'associer à ce mouvement mémorable de confraternité par un hommage solennel à la mémoire de l'illustre Norwégien; aussi a-t-il choisi pour l'un des sujets à traiter dans cette séance les travaux de Sars et l'histoire de sa vie.

CHRONIQUE. — VARIÉTÉS.

Incendie par l'éther. — Nouvelles de M. Adrian.

Nous sommes heureux d'annoncer aux lecteurs du *Journal de pharmacie* que la position de notre ami et collègue, M. Adrian,

s'est assez améliorée pour qu'il ait pu lui-même nous donner quelques renseignements précis sur l'accident qui a failli lui coûter la vie.

M. Adrian travaillait dans son laboratoire de Courbevoie, lorsque son préparateur quitta un instant cette pièce où il exécutait une distillation d'éther dans un alambic chauffé à la vapeur. Quelques moments après sa sortie, M. Adrian remarquant que l'écoulement d'éther était trop rapide, s'approcha de l'alambic afin de modérer le jet de vapeur. Il tenait à la main la clef du robinet de distribution, quand tout à coup du milieu du laboratoire il voit apparaître une flamme qui se dirige vers le flacon condensateur. Le liquide prend feu, brise le vase, se répand autour de l'alambic dont le contenu déborde, et se projette sur M. Adrian qui est atteint aux mains et au visage par le liquide enflammé.

Pendant qu'un incendie se déclare, notre malheureux collègue tente en vain d'ouvrir une porte située près de l'appareil, il est contraint de traverser les flammes qui le cernent, pour chercher une issue ouverte à l'autre extrémité du laboratoire. Durant cette périlleuse manœuvre, ses vêtements prennent feu; mais il trouve encore, malgré ses souffrances, la force de se précipiter dans une cuve heureusement remplie d'eau.

Grâce à sa présence d'esprit et à ses courageux efforts, notre collègue a évité une mort horrible, mais il n'a sauvé son existence qu'au prix de cruelles blessures. La première semaine qui a suivi ce funeste accident n'a été qu'une continuelle torture, et les amis de M. Adrian pouvaient craindre que l'excès de la douleur, l'agitation nerveuse et l'insomnie ne déterminassent de graves complications cérébrales. Depuis quelques jours la situation du blessé s'est très-heureusement modifiée et M. le professeur Gosselin considère tout danger comme conjuré.

Espérons que la guérison de M. Adrian sera rapide et que nous le verrons bientôt reprendre le cours de cette vie si honorablement remplie qui lui a mérité la juste considération de ses collègues et l'affection de ses anciens maîtres.

Comment un accident de cette nature s'est-il accompli dans le laboratoire d'un opérateur aussi prudent qu'habile, con-

naissant merveilleusement les propriétés de l'éther et les dangers de sa rectification? C'est un point sur lequel on ne peut hasarder que des conjectures plus ou moins bien justifiées. La distillation s'opérait au moyen de la vapeur, aucun feu n'était allumé dans le laboratoire; voilà tout ce que l'on sait avec certitude.

J. REGNAULD.

Les sources de pétrole de la mer Caspienne. — Un dépôt de pétrole des plus remarquables se trouve dans la région du Caucase. Sur la côte *est* de la mer Caspienne, il y a vingt mille de ces sources. Connues depuis des siècles, on les exploite en ce moment en grand. Elles sont peu profondes et se trouvent fréquemment à côté l'une de l'autre. L'une d'elles s'est manifestée à côté d'une autre qui produisait depuis des siècles 3,400 livres de pétrole par jour et qui n'est nullement affectée par le voisinage de la nouvelle source qui produit 40,000 livres par jour. — La méthode américaine a été adoptée récemment, et des sources coulant à pleins bords ont surgi d'une profondeur de 250 pieds, et jaillissent de 50 à 65 pieds de haut. On a calculé qu'on tire actuellement, du Caucase, 19 millions de livres, et qu'on fait maintenant 200,000 livres de paraffine de l'asphalte.

Expériences sur un thermomètre enregistreur destiné à indiquer la température de la mer à de grandes profondeurs; par M. W. A. MILLER (communiqué à la Société royale de Londres).—Les thermomètres ordinaires donnent, quand ils sont plongés à de grandes profondeurs, des résultats entachés d'assez fortes erreurs, à cause de la contraction temporaire que subit la boule du thermomètre par suite de l'énorme pression à laquelle elle est soumise. Il résulte de cette contraction un mouvement en avant de l'index thermométrique. Pour obvier à cette cause d'erreur, M. Miller renferme la boule d'un thermomètre enregistreur de Six dans un tube de verre soudé à la tige du thermomètre en question. Ce tube est presque en entier rempli d'alcool, ne laissant que l'espace strictement nécessaire à la dilatation possible de ce liquide.

Après avoir chauffé l'alcool à ébullition pour se débarrasser d'une partie de l'air contenu dans le tube extérieur, ce tube est soudé hermétiquement à la tige du thermomètre. On comprend que, par suite de cette construction, des variations dans la pression extérieure ne pourront plus modifier le volume de la boule du thermomètre, tandis que les plus petits changements de température seront transmis rapidement à travers la mince couche d'alcool. Toutes les précautions ont été prises pour ajuster convenablement l'index thermométrique et pour donner au ressort qui le fait mouvoir une élasticité adaptée aux circonstances de l'expérience. L'instrument lui-même est renfermé dans une caisse en cuivre ouverte aux deux extrémités, afin de permettre le libre passage de l'eau de la mer. Pour s'assurer de l'efficacité du procédé ci-dessus, plusieurs de ces appareils thermométriques, renfermés dans un fort cylindre en fer rempli d'eau ont été soumis à une pression hydraulique qu'on a pu augmenter graduellement jusqu'à 2,500 kilogrammes sur chaque pouce carré de surface. On a remarqué, sous cette pression, un mouvement en avant de l'index thermométrique de 0°,28 à 0°,56 C.; mais une expérience subséquente a montré que ce mouvement de l'index ne devait pas être attribué à une contraction de la boule du thermomètre, mais qu'il résultait d'une véritable élévation de température due à la compression de l'eau. — Dans une autre expérience, la pression ayant été portée jusqu'à 3,000 kilogrammes par pouce carré, une légère explosion s'est fait entendre : elle provenait de la rupture de la boule de l'un des thermomètres. Dans cette même expérience, l'élévation de température due à la compression, dans le cas des thermomètres à boule nue, a atteint pour l'un d'eux 6°,4 ; avec les thermomètres à boule abritée du nouveau système, elle n'a jamais dépassé 0°,84, due, comme précédemment, à la chaleur dégagée par la compression de l'eau.

Présence de l'acide malique dans les feuilles du fraxinus excelsior, L.

Le professeur Wilhelm Gintl, de l'Université de Prague, en

continuant ses recherches sur les feuilles du *fraxinus excelsior*, y a constaté la présence d'une notable quantité d'acide malique : 35 livres de feuilles sèches lui ont procuré environ une once et demie de cet acide. Après avoir épuisé les feuilles par l'eau bouillante, il a versé, dans le liquide refroidi, de l'acétate neutre de plomb, qui a déterminé un précipité jaune brun (de malate de plomb), lequel a été lavé et redissous dans de l'eau chaude, additionnée d'environ 5 pour 100 d'acide acétique. Après ébullition, on a filtré pour séparer les pectate, phosphate et sulfate de plomb insolubles; par le refroidissement, il s'est déposé un précipité brun, granuleux et cristallin; il ne restait dans la liqueur qu'une faible quantité de la matière et tout le tannin des feuilles. Le malate granuleux, recueilli sur un filtre, a été décomposé sous l'eau au moyen de l'acide sulfhydrique, et a donné par filtration un liquide jaune pâle qui a été concentré au bain-marie, en consistance sirupeuse. Refroidi, ce liquide a été purifié des matières étrangères par l'addition d'alcool absolu et par la filtration : on s'est débarrassé par la distillation de presque tout l'alcool; la liqueur obtenue par l'eau était fortement colorée et ne perdait rien de sa teinte par le charbon animal. Pour obtenir un sel bien cristallisé, le liquide a été traité par le carbonate d'ammoniaque et a donné, au bout de quelques jours, une masse de cristaux qui, purifiés par des cristallisations successives, ont donné tous les caractères chimiques et cristallographiques du malate d'ammoniaque.

Des recherches subséquentes ont amené le professeur Gintl a reconnaître que la majeure partie de l'acide malique existe dans les feuilles de frêne à l'état de malate neutre de chaux et qu'une petite partie s'y trouve à l'état libre. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences de Vienne*, t. LIX; le *Pharmaceit de Chicàgo*, sept. 1869.)

— La grande quantité de cas de folie observés en Australie est attribuée, par MM. Alfred Stephens et James Manning, non-seulement à la proportion considérable de spiritueux dont on fait usage dans ce pays, mais surtout à ce qu'on absorbe beaucoup de liquides peu de temps après leur distillation avant

que le *fusel oil* (principe volatil hydrocarboné) ne se soit combiné avec les autres éléments du spiritueux : c'est à sa présence que les rhums nouveaux doivent le nom de *devil's rum* (rhum diabolique) par lequel on les désigne à la Jamaïque et aux Antilles, en raison de leur action terrible sur les nègres qui en usent.....

On peut se débarrasser de cette huile essentielle au moyen de l'huile d'olive ou par la filtration avec certaines précautions sur du charbon. (*The Australasian*, 5 février 1870.) J. L. S.

Nécrologie. — M. Sembenini, de Vérone. La pharmacie italienne vient de perdre l'un de ses membres les plus actifs et les plus estimables, M. Sembenini, traducteur infatigable des ouvrages français relatifs aux connaissances pharmaceutiques, qu'il contribua notablement à répandre dans sa patrie. Sembenini n'était âgé que de soixante-cinq ans, et a publié un très-grand nombre de volumes. On lui doit entre autres la traduction du Codex français (1837), comparé à la pharmacopée autrichienne, ou plutôt lombardo-vénitienne, 2 volumes in-8°, Venise, 1838, en tête de laquelle se trouve la traduction en italien des *Principes élémentaires de pharmaceutique* de M. Cap. Il traduisit également le *Traité de pharmacie* de Soubeiran. Sembenini appartenait à un grand nombre de sociétés savantes, et jouissait à Vérone, comme dans toute l'Italie, d'une considération profonde et très-méritée. P.A.C.

ACADÉMIE DE MÉDECINE

Discours prononcé dans la discussion du vinage ;

Par M. Poggiale.

Je demande à l'Académie la permission de lui présenter quelques observations au sujet de la question soulevée par le remarquable rapport de M. Bergeron. Cette question a une importance considérable au point de vue économique et hygiénique. Le vin est, en effet, la boisson fermentée la plus salubre et la plus recherchée en Europe. 2 millions d'hectares du sol de

la France sont plantés en vignes; notre production annuelle s'élève à près de 60 millions d'hectolitres dont la valeur est d'environ 600 millions de francs, sans compter les eaux-de-vie que l'on évalue annuellement à 90 millions. Ces chiffres seuls donnent une idée de tout l'intérêt qui s'attache à la production, à l'exportation, à la consommation et au rôle du vin dans l'alimentation.

Vous savez déjà, Messieurs, dans quelles circonstances et dans quels termes l'importante question du vinage nous a été soumise. Une commission du Conseil d'État, chargée de l'étudier, a prié M. le ministre de l'agriculture et du commerce de demander l'avis de l'Académie impériale de médecine sur les effets des vins fortement alcoolisés. Dans les discussions qui ont eu lieu au sein de cette commission, on a émis l'opinion « que le vinage, lorsqu'il s'opère après la fermentation et par addition d'alcool au vin, est nuisible à la santé des consommateurs, et qu'il est d'autant plus nuisible, que les vins alcoolisés outre mesure servent, dans les grands centres, à fabriquer des vins artificiels. »

La commission, dont j'ai écouté le rapport avec le plus vif intérêt, a-t-elle répondu d'une manière précise à ces questions? Je ne le pense pas. Ainsi, elle a cru devoir exprimer son opinion sur les coupages, mais cette question est résolue par la loi, ou au moins par la jurisprudence. « Il n'est pas dans la pensée du gouvernement, dit l'exposé des motifs de la loi du 3 mai 1855, d'entraver les opérations usitées dans le commerce, lorsqu'elles consistent à couper les vins de diverses provenances et de diverses qualités, pour les améliorer, pour les conserver et même pour donner satisfaction au goût du public ou au besoin du bon marché. Suivant le rapporteur de la loi, les mélanges que réclament la conservation, la guérison, la clarification de la boisson, son appropriation au commerce repoussent toute suspicion. Ce que veut la justice, c'est que les mélanges soient loyalement faits et incapables de nuire à la santé. » On peut donc affirmer que la loi autorise les coupages, quand ils sont opérés avec bonne foi et dans le but d'améliorer les vins.

M. le rapporteur a tracé un tableau malheureusement trop vrai des ravages de l'alcoolisme, ce grand fléau de la société

actuelle; l'accueil que l'Académie a fait spécialement à cette partie du rapport prouve toute l'importance qu'elle y attache. Mais que la commission me permette de lui dire : *nunc non erat hic locus*. En effet, le Conseil d'État a demandé l'avis de l'Académie sur le vinage et non sur l'alcoolisme; il connait, comme nous, les déplorables effets de l'alcool sur la santé publique; il sait, comme nous, que ce n'est pas le vin, mais les nombreux produits alcooliques, tels que les eaux-de-vie de grains et de betteraves, l'absinthe, le bitter, le vermouth et tant d'autres, qui produisent l'ivresse et l'abrutissement. Personne n'ignore que la consommation des spiritueux a pris des proportions effrayantes en Allemagne, en Angleterre, aux États-Unis, et même en France. On assure que la ville de Londres consomme annuellement plus de 80 millions de litres de liqueurs fortes, Manchester 20 millions, et Glasgow 30 millions. Pour l'Angleterre seulement, a dit spirituellement notre collègue M. Jolly, on a pu estimer le total de la consommation des eaux-de-vie à une masse de liquide formant une rivière de 9 kilomètres de longueur sur $3^m,50$ de largeur et $4^m,50$ de profondeur.

C'est donc parmi les populations du Nord, qui sont privées de vin, que l'ivresse fait les plus grands ravages, et c'est avec les mauvaises eaux-de-vie que s'enivrent les Allemands, les Anglais, les Américains et les Français des départements du Nord, de l'Est et de l'Ouest. On ne doit pas mettre, par conséquent, sur le compte du vinage les effets désastreux de l'alcool; il importe d'autant plus de modifier dans ce sens le rapport ou au moins les conclusions qui le terminent, qu'on ne boit pas en France de vins fortement alcoolisés, et que les partisans du vinage trouveraient dans ce rapport un argument favorable à la cause qu'ils défendent, puisque, suivant eux, le vinage serait le meilleur moyen de combattre l'alcoolisme. Je reviendrai, du reste, sur ce point à propos des conclusions formulées par la commission.

La commission pense que l'alcool ajouté au vin diffère de celui qui s'y trouve naturellement, que l'un ne constitue qu'un simple mélange et que l'autre est à l'état de combinaison. Je

ne puis partager cette opinion; j'y reviendrai également en discutant les conclusions.

Pour répondre à la question posée par M. le ministre de l'agriculture et du commerce, il importe d'examiner successivement:

1° L'origine des alcools employés pour le vinage;

2° Le but du vinage et la proportion d'alcool ajoutée au vin;

3° Les avantages et les inconvénients du vinage;

4° Les modifications que le vinage produit dans la composition du vin;

5° Nous examinerons enfin si le vinage est une fraude, s'il convient de le proscrire, et, dans ce cas, quels sont les moyens les plus propres à assurer la conservation du vin, sans en modifier la nature.

1° QUELLE EST L'ORIGINE DES ALCOOLS EMPLOYÉS POUR LE VINAGE?

Les vins de qualité inférieure du midi, particulièrement ceux du département de l'Hérault, étaient autrefois convertis en grande partie en eau-de-vie, mais depuis une vingtaine d'années, les soins apportés dans les procédés de culture et de vinification ont permis de consommer ces vins et même de les exporter. Les alcools *bon goût, ou esprits de Montpellier*, n'étaient donc plus employés que rarement pour le vinage avant la loi de 1864. L'alcoolisation des vins se faisait alors avec les alcools de marcs, de grains, de pommes de terre, de fécule, de mélasse, et particulièrement de betteraves. Ces alcools, que l'on désigne communément sous le nom d'*alcools mauvais goût*, sont beaucoup moins agréables et se vendent moins cher que les premiers. Les eaux-de-vie de vins préparées avec soin se distinguent aussi des eaux-de-vie de toute autre provenance par la délicatesse de leur arome; la puissance de leur parfum est tellement prononcée qu'en les mêlant avec des alcools affinés de betteraves, les dégustateurs sont quelquefois impuissants à dévoiler la fraude, ce qui est un objet de vives préoccupations pour le commerce de Cognac.

La fabrication des alcools de grains, de fécules et de betteraves a pris, depuis quelques années, un grand développe-

ment en France, en Belgique, en Allemagne et en Angleterre, où l'on a construit des usines gigantesques. La distillation des betteraves fermentées procure d'ailleurs des bénéfices tellement considérables qu'un grand nombre de sucreries ont été transformées en distilleries. On nettoie les racines, on les découpe, on extrait le jus, on y provoque la fermentation alcoolique et on opère la distillation à l'aide d'appareils économiques à distillation continue. La pulpe des betteraves est employée pour l'alimentation des bestiaux.

Par un nouveau procédé de fabrication, M. Dubrunfaut se borne à découper les betteraves en morceaux et à leur faire subir la fermentation à l'aide d'un liquide fermenté additionné de 3 millièmes d'acide sulfurique. L'opération peut être continue.

La fabrication de l'alcool en France s'est élevée en 1867 à 1,249,813 hectolitres, sans compter les importations. La consommation a été de près d'un million d'hectolitres.

Les divers appareils distillatoires à l'aide desquels on distille les alcools et dont je n'ai pas à m'occuper ici, ont été successivement perfectionnés par Cellier-Blumenthal, Derosne, et surtout par MM. Dubrunfaut et Champonnois.

Les alcools de grains, de mélasse, de betteraves et de marc, renferment souvent une quantité considérable de produits volatils d'une odeur désagréable. Ce sont des huiles essentielles, de l'alcool amylique, de l'alcool butylique, de l'alcool propylique, et dans l'alcool de marc, de l'éther œnanthique, de l'acide œnanthique. Ces composés ont été étudiés avec soin; pour mieux saisir leur action, je crois devoir indiquer sommairement leurs principaux caractères.

L'alcool amylique $C^{10}H^{12}O^{2}$, ou huile essentielle de pomme de terre, que l'on obtient en distillant les eaux-de-vie de marc ou de fécule, est liquide, incolore, a une saveur âcre et une odeur nauséabonde caractéristique. Il bout à 132 degrés et cristallise à — 20 degrés, il est insoluble dans l'eau et soluble, au contraire, dans l'alcool et l'éther.

On extrait particulièrement l'alcool amylique de l'alcool obtenu avec la mélasse de betteraves. En rectifiant cet alcool, on a un résidu considérable d'huiles essentielles qu'on em-

ploie dans le commerce et qui fournissent beaucoup d'alcool amylique.

L'alcool propylique $C^6H^8O^2$, que l'on trouve dans le résidu de la distillation des eaux-de-vie de marc est limpide, plus léger que l'eau, d'une saveur caustique et d'une odeur de fruits enivrante. Il bout à 96 degrés.

L'alcool butylique a une odeur très-désagréable, analogue à celle de l'huile de pommes de terre. Il bout à 109 degrés, s'enflamme facilement et se dissout dans environ dix fois son volume d'eau. Il se transforme à une température élevée et en présence des alcalis en acide butylique. On retire l'alcool butylique de l'alcool amylique en fractionnant les produits de la distillation et en soumettant le liquide distillé à plusieurs rectifications. Le liquide qui passe vers 110 degrés peut être considéré comme de l'alcool butylique à peu près pur.

Ces alcools et diverses huiles essentielles encore peu connues, mais d'une odeur et d'une saveur très-désagréables, existent donc dans les alcools du Nord et même dans quelques alcools de vin. Aussi l'industrie a-t-elle fait les plus grands efforts pour les purifier. La rectification des alcools repose sur ce fait que l'alcool vinique bout à 78 degrés, l'eau à 100 degrés, l'alcool amylique à 132 degrés et les huiles essentielles à 160 degrés, et même au delà. Généralement, pour rectifier les alcools, on les étend d'eau et on les distille ensuite dans un appareil intermittent. Les produits sont fractionnés; on met à part les premiers, qui renferment des composés très-volatils, et les derniers produits qui sont infects, et on recueille les autres. Les liquides aqueux que l'on trouve dans l'alambic après la distillation renferment une quantité tellement considérable d'huiles essentielles, que celles-ci se séparent de l'eau et qu'on s'en sert même pour l'éclairage dans quelques établissements. Bien que les points d'ébullition des liquides qui forment les alcools de fécule et de betteraves soient différents, bien qu'on emploie depuis quelques années des appareils distillatoires rectificateurs perfectionnés, les vapeurs d'eau et d'alcool vinique entraînent toujours une quantité plus ou moins grande d'alcool amylique et d'huiles essentielles. Il est donc difficile d'obtenir des alcools purs. Aussi la différence de prix entre les alcools

bon goût et mauvais goût est tellement grande que le vinage se fait souvent avec les derniers. En effet, le prix des alcools varie de 50 francs à 100 francs l'hectolitre, et je ne parle pas des eaux-de-vie de Cognac, qui se vendent 100, 200 et 400 francs l'hectolitre. Tout le monde comprend que le producteur ou le le négociant du Midi qui veut expédier dans le Nord des vins médiocres et à bon marché, n'ajoute pas à ces vins des alcools chimiquement purs, des eaux-de-vie de la Charente, ni même des alcools raffinés, et par conséquent d'un prix assez élevé.

Quels sont les usages des alcools de grains et de betteraves? Parmi les nombreux usages industriels de ces alcools, on doit mettre en première ligne la fabrication des eaux-de-vie et le vinage. Les propriétaires du Midi ajoutent souvent aux vins destinés à être transportés, 4, 6, et même 8 pour 100 d'alcool. Avant la loi de 1864, l'alcool employé au vinage dans sept départements du Midi n'était soumis à aucun droit, mais cette franchise fut supprimée à la suite de vives réclamations des départements du Centre. Les départements du Nord ont demandé, depuis, au gouvernement la réduction à 20 francs du droit sur l'alcool destiné au vinage. Comme on le voit, le vinage est une opération qui se fait sur une grande échelle, et la lutte existe entre le Nord, le Centre et le Midi. Dans tous ces débats la question d'hygiène a été constamment écartée, on ne s'est préoccupé ni du choix des alcools, ni de l'influence qu'ils peuvent exercer sur les vins; faire des bénéfices considérables en versant dans le commerce des vins fraudés, c'est le seul but qu'on semble vouloir atteindre.

Les partisans du vinage prétendent, il est vrai, que cette pratique est le seul moyen de conserver les vins faibles, que sans addition d'alcool, ces vins seraient perdus pour le producteur et pour le consommateur, et qu'il importe, par conséquent, d'abaisser les droits qui pèsent sur les alcools du Nord. Ceux qui repoussent le vinage demandent au contraire, au nom de la viticulture française et de la santé publique, que la loi de 1864 soit maintenue.

Dans une pétition adressée à l'Empereur, les premiers s'expriment ainsi : « Les départements du Midi avaient à peu près renoncé à l'extraction de l'alcool de leurs vins avant la loi de

1864. Le Nord était devenu la source d'où ils tiraient chaque année, pour l'impérieux besoin de la conservation et de l'écoulement de leurs vins, en France et à l'étranger, des quantités d'alcool qui s'élevaient de 150 à 200,000 hectolitres. Le Midi faisait alors des masses de vin que le Nord améliorait et conservait par son alcool, au grand profit de la classe moyenne et ouvrière. » On voit que les prétentions du Nord ne sont pas modestes, puisque le vinage est destiné à conserver et à améliorer des masses considérables de vin, et à assurer la prospérité des départements du Midi.

2° QUELS SONT LES AVANTAGES ET LES INCONVÉNIENTS DU VINAGE ?

Quels sont les avantages et les inconvénients du vinage? Quels sont les motifs qui déterminent les propriétaires du Midi à ajouter des eaux-de-vie à leurs vins déjà si riches en alcool? En principe, je suis d'avis que les mélanges de vin et d'alcool ne doivent pas être encouragés, qu'il faut conserver aux vins les caractères qui leur sont propres et qu'on ne doit pas modifier leur saveur, leur bouquet et leur composition chimique. Cependant, lorsque le vin est faible et qu'il ne contient pas assez d'alcool, lorsque sa conservation ne paraît pas assurée, lorsqu'on veut l'expédier au loin pendant l'été, une addition d'alcool de bonne qualité me semble utile. Les vins énervés, plats ou acides, s'améliorent quand ils sont vinés, pourvu qu'ils ne renferment pas plus de 10 p. 100 d'alcool ; mais comme l'a fait remarquer un des plus grands propriétaires du Midi, cela prouve que le vinage est le passe-port des mauvais vins. Sans doute le vin pourra perdre, dans certains cas, en finesse; le bouquet, le parfum, le moelleux seront masqués, en partie, par l'odeur et la saveur de l'eau-de-vie, mais il aura gagné en force, et on aura ainsi prévenu les altérations si fréquentes des vins faibles et délicats.

Mais en est-il de même des vins du Midi qui contiennent 12, 14 et même 16 p. 100 d'alcool? Évidemment non. J'espère prouver tout à l'heure que pour conserver ces vins, l'alcoolisation n'est pas nécessaire, et qu'il existe pour cela d'autres moyens qui sont préférables au point de vue de l'hygiène et de

la bonne foi des transactions. Pourquoi donc élève-t-on si haut la proportion d'alcool? Cette pratique a-t-elle un autre but que la conservation des vins? Ce n'est un mystère pour personne que les marchands de vin des grandes villes, et particulièrement ceux de la capitale, augmentent considérablement le volume du vin en faisant un mélange de vins colorés du Midi, d'eau et d'alcool. Un ancien pharmacien, M. Batilliat, qui a publié un bon traité sur les vins de France, assure que certains vins du Midi, riches en alcool et en matière colorante, « servent à reproduire le miracle des noces de Cana dans beaucoup de localités, mais surtout à Paris, où l'on en introduit d'assez alcoolisés pour que l'on puisse avec une barrique en faire trois, contenant autant d'alcool que les vins de la zone du Nord. »

Examinons ces mélanges sous le rapport de leur composition chimique, et voyons en quoi ils diffèrent des vins naturels. On trouve dans presque tous les vins les mêmes principes immédiats; tous renferment des matières colorantes, du tannin, de l'acide pectique, des matières azotées, des matières grasses, des sels, tels que les pectates de chaux et de magnésie, le bitartrate de potasse, les tartrates de chaux et d'alumine, les phosphates de chaux et de magnésie, le sulfate de potasse, les chlorures de potassium et de sodium, de l'alcool, du sucre, des huiles essentielles, de l'éther œnanthique, de l'acide carbonique et les aromes particuliers aux différents crus, et qui varient suivant une foule de conditions. M. Pasteur a démontré en outre que dans la fermentation alcoolique, l'acide carbonique et l'alcool ne représentent pas exactement le poids du sucre, que 5 à 6 centièmes de ce corps échappent à l'équation de Lavoisier, et que le vin contient de 6 à 8 grammes de glycérine par litre et environ 1 gramme d'acide succinique. Le vin forme donc un ensemble de principes dont il ne faut pas troubler outre mesure les relations.

De tous ces principes, l'alcool est sans doute le plus important; il rend le vin généreux, en assure la conservation et il paralyse l'action des ferments. Lorsque le raisin est mûr, lorsque la fermentation vineuse se fait dans de bonnes conditions, la proportion d'alcool ne dépasse pas généralement 10 à 12 pour 100. On peut être certain alors, dit M. Fauré, que tous

les éléments d'une bonne vinification se trouvent réunis.

Le goût, la finesse et le bouquet sont les qualités que l'on recherche le plus dans les vins. On aurait donc tort de croire que l'alcool seul donne de la force et de la valeur au vin. « S'il donne au vin, dit M. Fauré, l'énergie, la chaleur qu'on désire, il faut encore qu'il soit accompagné d'autres principes qui en adoucissent la saveur trop brûlante et donnent à cette précieuse boisson, ce moelleux, ce velouté, agréable, sans lesquels elle ne serait plus que de l'eau-de-vie affaiblie. » On sait que le vin devient plat, lorsqu'on l'expose à l'air, bien qu'il ait conservé tout son alcool, et l'on ne peut douter que la force du vin ne soit due non-seulement à l'alcool, mais à d'autres substances.

Il est clair pour tout le monde que l'action des vins sur l'économie animale et leur puissance pour produire l'ivresse, ne sont pas en raison directe de la quantité d'alcool qu'ils contiennent. Il faut donc admettre que leurs effets sont dus, en partie, à d'autres substances. Personne n'ignore que certains vins blancs peu riches en alcool causent l'ivresse beaucoup plus promptement que les vins rouges, renfermant de 10 à 12 pour 100 d'alcool. Quelle en est la cause? Est-ce l'éther œnanthique? Est-ce une huile essentielle? La composition des vins est encore si peu connue, qu'il est impossible de répondre à cette question, mais l'observation que je viens de faire n'est pas, pour cela, moins exacte.

Les vins ordinaires de bonne qualité contiennent généralement de 9 à 12 pour 100 d'alcool; cette quantité étant suffisante pour la conservation des vins, cette limite ne devrait pas être dépassée. « Par ce moyen, fait remarquer M. Fauré, on éviterait peut-être ces mélanges frauduleux, auxquels les vins très-foncés en couleur et surchargés d'alcool servent de base. »

La liberté commerciale ne permettrait pas, je le sais, d'empêcher le vinage, mais je voudrais, au lieu de le favoriser, que tous les vins qui renferment plus de 12 pour 100 d'alcool fussent soumis à un droit proportionnel à la quantité d'alcool dépassant ce chiffre. La détermination de l'alcool ne présente aucune difficulté. Nous possédons aujourd'hui des instruments, tels que celui de M. Musculus, qui permettent de déterminer

en quelque sorte instantanément la quantité d'alcool contenue dans les vins.

On ne saurait contester que l'alcool prévient l'altération du vin; mais, comme le fait remarquer avec raison M. Pasteur, les propriétés hygiéniques de cette boisson si salutaire sont altérées par une augmentation d'alcool. Plus un vin, dit-il, est riche en alcool, plus il s'éloigne des qualités que l'on recherche dans les vins de table. Plus on augmente la quantité d'alcool, moins la consommation est grande.

Nous avons dit que les vins alcoolisés et chargés de matière colorante sont étendus d'eau dans les grandes villes, et qu'avec un tonneau on en fabrique deux et même trois. C'est là, croyez-le bien, le principal but du vinage. Il importe donc d'examiner ce que devient un pareil vin au double point de vue de sa composition chimique et de ses propriétés hygiéniques. Il est évident d'abord que les rapports qui existent entre les éléments qui constituent les vins doivent être profondément troublés, lorsqu'on y ajoute de l'alcool qui ne contient pas ou presque pas de matières organiques, et de l'eau qui apporte une quantité souvent considérable de substances salines et particulièrement de sels calcaires. Il en résulte que la composition des vins n'est plus la même et qu'il y a réellement fraude. La proportion des matières utiles du vin, comme les acides libres, le bouquet, les principes odorants, l'éther œnanthique, le tannin, la glycérine, le sucre, l'acide carbonique, le bitartre de potasse, les phosphates, etc., diminue d'une manière notable, tandis que les sels calcaires, qui sont nuisibles, augmentent. L'alcool est ramené par l'eau au chiffre normal, mais il communique au vin un goût peu agréable d'eau-de-vie que les dégustateurs reconnaissent facilement. (*La suite au prochain numéro.*)

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'oxyammoniaque; par MM. E. Ludwig et Th. Hein (1).

(1) *Deutsche chemische Gesellschafft zü Berlin*, 1869, p. 671.

— Il y a quelques années, M. W. Lossen a fait connaître une substance extrêmement intéressante qu'il a désignée sous le nom d'*hydroxylamine*. Cette matière, que l'on appelle également oxyammoniaque, a pour formule AzH^3O^2. C'est un alcali énergique. M. Lossen l'a obtenue en faisant agir l'hydrogène sur l'acide azotique. Le procédé le plus avantageux pour sa préparation consiste à ajouter de l'éther azotique à un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique étendu : l'hydrogène produit par l'acide réagissant sur le métal, réduit l'acide azotique de l'éther et le transforme partie en ammoniaque, partie en hydroxylamine, tandis que de l'alcool est régénéré.

$$AzO^5HO + 8H = AzH^3 + 3H^2O^2.$$
$$AzO^5HO + 6H = \underset{\text{oxyammoniaque.}}{AzH^3O^2} + 2H^2O^2.$$

On se débarrasse du chlorure d'étain formé par un courant d'acide sulfhydrique, on évapore à sec la liqueur filtrée et l'on sépare le chlorhydrate d'ammoniaque du chlorhydrate d'oxyammoniaque par l'alcool absolu bouillant qui ne dissout pas notablement le premier. Les dernières traces d'ammoniaque peuvent être précipitées par le chlorure de platine.

Le chlorhydrate d'oxyammoniaque ne fournit que difficilement l'oxyammoniaque libre ; encore jusqu'ici n'a-t-on pu l'obtenir qu'en solution.

Le procédé de préparation de la solution consiste à décomposer une solution de sulfate d'oxyammoniaque par une quantité exactement suffisante d'eau de baryte.

M. W. Lossen a étudié un certain nombre de sels formés par cet alcali : presque tous sont cristallisés.

Voici les formules des plus importants :

Chlorhydrate d'oxyammoniaque	—	$AzH^3O^2.\ HCl.$
Sulfate	—	— $2AzH^3O^2.\ S^2O^6.\ 2HO.$
Azotate	—	— $AzH^3O^2.\ AzO^5.\ HO.$
Oxalate	—	— $2AzH^3O^2.\ C^4O^6.\ 2HO.$
Phosphate	—	— $3AzH^3O^2.\ PhO^5.\ 3HO.$
Acétate	—	— $AzH^3O^2.\ C^4H^3O^3.\ HO.$
Tartrate	—	— $2AzH^3O^2.\ C^8H^4O^{10}.\ 2HO.$

L'oxyammoniaque est caractérisée surtout par ses propriétés

réductrices. Si par exemple on ajoute un sel de cuivre, puis de la soude à la solution d'un sel d'oxyammoniaque, l'oxyde de cuivre précipité se réduit aussitôt à l'état d'oxyde cuivreux : cette réaction est tellement sensible qu'elle permet de déceler la présence d'une partie de chlorhydrate d'oxyammoniaque dans 10,000 parties d'eau.

MM. Ludwig et Hein sont parvenus à produire l'oxyammoniaque en unissant directement l'hydrogène au bioxyde d'azote.

$$AzO^2 + H^3 = AzH^3O^2.$$

Leur procédé consiste à faire passer du bioxyde d'azote dans une liqueur où se forme de l'hydrogène. Ils purifient leur bioxyde d'azote en le lavant à l'eau pure, puis à la soude caustique; ils évitent ainsi l'objection que l'on pourrait tirer de la présence de l'acide nitrique lui-même dans le gaz employé. Quant au liquide qui fournit de l'hydrogène, c'est un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique que l'on chauffe, ou plus simplement que l'on additionne d'une trace de chlorure de platine. On fait écouler lentement le bioxyde d'azote d'un gazomètre en verre qui le renferme, et on le force à traverser six ou sept flacons garnis du mélange producteur d'hydrogène. L'expérience ayant été prolongée pendant quelques heures, si l'on traite les liqueurs comme il a été dit tout à l'heure à propos de la préparation de l'oxyammoniaque, on parvient à isoler une notable proportion de cet alcali.

Sur l'urée hydroxylique ou oxyurée; par MM. W. F. C. Dresler et R. Stein (1). — M. Wurtz a fait connaître toute une série de composés intéressants qui dérivent des ammoniaques composées de la même manière que l'urée dérive de l'ammoniaque ordinaire. Or l'hydroxylamine a été considérée, par M. Lossen, comme une ammoniaque composée, comme de l'ammoniaque dans laquelle un atome d'hydrogène a été remplacé par le groupement hypothétique HO^2 que l'on désigne sous le nom d'*hydroxyle* :

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 242.

$$Az \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array} \right. \quad Az \left\{ \begin{array}{l} HO^2 \\ H \\ H \end{array} \right.$$

d'où le nom hydroxylamine donné à l'oxyammoniaque.

MM. Dresler et Stein ont préparé l'urée composée dérivant de cette ammoniaque composée, c'est-à-dire en suivant le même ordre d'idées, de l'urée dans laquelle un hydrogène est remplacé par le groupe HO^2. Le corps en question a donc pour formule $C^2H^4Az^2O^4$; c'est en quelque sorte *l'oxyurée :* c'est le cyanate d'oxyammoniaque.

Ils l'obtiennent par l'action de l'hydroxylamine sur l'acide cyanique. Ils suivent le procédé suivant, qui est calqué sur le mode de préparation de l'urée : ils mélangent des quantités équivalentes de sulfate d'hydroxylamine et de cyanate de potasse dissoutes dans le moins d'eau possible, en maintenant la masse dans la glace de manière à éviter toute élévation de température, puis ils ajoutent de l'alcool. Du sulfate de potasse se précipite tandis que l'oxyurée reste en solution. La liqueur additionnée d'éther laisse séparer une matière huileuse qui finit par cristalliser après plusieurs redissolutions dans l'alcool absolu et précipitation par l'éther. C'est l'urée hydroxylique qu'on purifie ensuite par cristallisation. En substituant le nitrate d'hydroxylamine au sulfate, on obtient un meilleur rendement.

L'hydroxylurée est très-soluble dans l'eau et l'alcool chaud. Elle cristallise en petites aiguilles fines et incolores. Elle fond vers 130° et se décompose lorsqu'on la maintient fondue en dégageant de l'ammoniaque et de l'acide carbonique et en laissant de l'urée comme résidu. Elle possède les propriétés réductrices de l'oxyammoniaque, mais moins développées.

Sur l'alizarine artificielle; par M. Perkin (1). — **Même sujet**; par M. Roscoe (2). — Nous avons rendu compte ici

(1) *Chemical News*, t. XXI, p. 185.

(2) Voir ce recueil, t. IX, p. 395, et t. X, p. 75.

même, il y a quelque temps (1), des méthodes au moyen des quelles MM. Graebe et Liebermann ont réalisé la synthèse de l'alizarine : ces chimistes préparent de l'antraquinone, $C^{28}H^{8}O^{4}$, au moyen de l'anthracène, $C^{28}H^{10}$; ils la transforment en authraquinone bibromée $C^{28}H^{6}Br^{2}O^{4}$, laquelle, traitée par la potasse caustique, donne de l'alizarate de potasse $C^{28}H^{6}K^{2}O^{8}$; enfin ce dernier composé fournit, par l'action de l'acide chlorhydrique, de l'alizarine $C^{28}H^{8}O^{8}$.

Un certain nombre de chimistes ont essayé de simplifier ce procédé et de rendre son application industrielle plus économique. Nous signalerons parmi les publications qui ont été faites récemment sur ce point, une note de M. Perkin.

M. Perkin s'est efforcé de substituer au brome, réactif coûteux, un agent plus économique, et il s'est arrêté à l'acide sulfurique. Le rôle du brome, dans la méthode que nous venons de rappeler en quelques mots, est de produire par sa réaction sur la potasse une oxydation : il sert à fixer sur l'anthraquinone quatre équivalents d'oxygène :

$$\underset{\text{Anthraquinone}}{C^{28}H^{8}O^{4}} + O^{4} = \underset{\text{Alizarine.}}{C^{28}H^{8}O^{8}}$$

Or dans ces dernières années l'acide sulfurique a été fréquemment employé pour oxyder indirectement certains composés organiques de la série aromatique : c'est ainsi, par exemple, que MM. Dusart, Wurtz et Kékulé ont transformé des carbures d'hydrogène en phénols. M. Perkin a appliqué les mêmes réactions à la synthèse de l'alizarine. Voici son procédé :

En chauffant l'anthraquinone avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient une combinaison acide renfermant deux molécules d'acide sulfurique, l'*acide anthraquinon-disulfurique*

$$C^{28}H^{8}O^{4}, 2S^{2}O^{6}.$$

Cet acide (ou mieux son sel de potasse), traité par de la potasse caustique, forme de l'alizarate de potasse et du sulfate de potasse :

(1) *Chemical News*, t. XXI, p. 139.

$$C^{28}H^{8}O^{4}.\ 2S^{2}O^{6} + 6KO.\ HO = C^{28}H^{6}K^{2}O^{8} + 2S^{2}K^{2}O^{6} + 4H^{2}O^{2}.$$

Acide anthraquinon-disulfurique. Alizarate de potasse. Sulfate de potasse.

Enfin l'alizarate de potasse est décomposé par les acides en donnant un précipité d'alizarine.

Ajoutons cependant que les choses ne se passent pas tout à fait aussi simplement. La potasse ne transforme pas du premier coup l'acide anthraquinon-disulfurique en alizarine; il se produit d'abord un composé intermédiaire dans lequel l'action de la potasse n'a porté que sur une seule des molécules d'acide sulfurique, tandis que l'autre est restée intacte. D'ailleurs ce corps, qui sert en quelque sorte de transition entre l'acide disulfurique et l'alizarine et constitue des cristaux orangés très-bien définis, est lui-même attaqué par la potasse et transformé en alizarate et sulfate de potasse. En un mot la réaction est bien celle que nous avons dite; seulement elle s'effectue en deux phases. De plus elle est accompagnée de quelques réactions secondaires : de l'anthracène et de l'anthraquinone se trouvent régénérés en certaine proportion.

Au lieu de produire la combinaison de l'acide sulfurique avec l'anthraquinone, on peut opérer avec l'anthracène lui-même, mais dans ce cas il faut ensuite revenir à l'acide anthraquinon-disulfurique par oxydation de l'acide anthracéno-disulfurique produit. Cela ne change rien à la nature des réactions; l'ordre seul dans lequel elles sont effectuées se trouve modifié.

M. Perkin confirme en terminant les observations de MM Grœbe et Liebermann sur l'identité des alizarines naturelle et artificielle. Si les industriels ont remarqué des différences entre les teintures fournies par ces deux produits, cela tient simplement à ce que l'alizarine artificielle du commerce est impure et renferme des matières étrangères susceptibles de se fixer. M. Perkin, ainsi que M. Schünck, qui a fait également des expériences sur le même sujet, ne pense pas que les principes (purpurine et autres) qui accompagnent l'alizarine dans l'extrait de garance des teinturiers interviennent pour modifier la nuance de celle-ci; il n'a pu extraire que de l'alizarine des tissus teints à la garance : suivant lui, ce ne serait donc pas, comme on l'a

avancé, à l'absence de ces principes dans l'alizarine artificielle que seraient dues les différences de teintes dont il s'agit.

MM. Grœbe et Liebermann font fabriquer à Mannheim, par un procédé tenu secret, de l'alizarine artificielle. D'autres fabriques allemandes livrent au commerce ce même corps plus ou moins impur. L'industrie de l'alizarine artificielle est donc, on le voit, démontrée viable : elle ne constitue pas l'un des moins beaux succès parmi les applications de la chimie organique. Une question cependant reste à résoudre qui doit avoir la plus grande influence sur son développement. Les goudrons de houille peuvent-ils fournir l'anthracène en quantité suffisante pour suffire à une exploitation importante? Nous trouvons dans une leçon faite sur ce sujet en Angleterre, par M. Roscoe, quelques renseignements intéressants. Dans les conditions actuelles de fabrication du gaz, les houilles anglaises donnent de 6 à 10 p. 100 de goudron. Ce dernier fournit moitié de son poids de brai sec renfermant de l'anthracène mélangé encore de carbures très-divers. La production de l'anthracène par la distillation de la houille pratiquée comme on le fait actuellement, est donc relativement peu considérable si l'on considère que l'on estime la production annuelle de la garance à 47,500 tonnes d'une valeur de près de 54 millions de francs. Toutefois il est permis d'espérer, après les recherches effectuées dans ces dernières années par M. Berthelot sur les actions réciproques des carbures d'hydrogène soumis à une température élevée, qu'une étude plus approfondie des conditions de fabrication du gaz de la houille, permettra de développer dans un sens déterminé la production des carbures importants du goudron, et de fournir en quantités suffisantes à l'industrie ceux d'entre eux qui sont susceptibles d'application.

Inactivité du chlore sur le sodium; par M. J. A. Wanklin (1). — M. Wancklin a observé un fait au moins fort inattendu : Si on dirige un courant de chlore sec sur du sodium, il n'y a pas de réaction; lors même que le métal est chauffé, maintenu

(1) *Chemical News*, t. XX, p. 271.

en fusion et vivement agité en présence du chlore, il ne se forme pas trace de chlorure.

Décomposition de l'acide oxalique en solution aqueuse; par M. G. Bizio (1). — L'auteur a observé qu'une solution d'acide oxalique étendue, renfermant 0gr,4 d'acide pour un litre d'eau par exemple, se décompose peu à peu, plus rapidement en été qu'en hiver, et arrive à ne plus renfermer d'acide oxalique. Les solutions concentrées, telles que celle que l'on emploie en alcalimétrie restent sans altération : après plusieurs années on ne trouve aucune modification à leur titre.

L'auteur attribue l'altération qu'il signale à l'action oxydante de l'air (2).

Sur la dissociation de l'acide sulfurique; par M. Dittmar (3).—*Même sujet*; par MM. L. Pfaundler et A. Pœlt (4).—

On sait, par les recherches de M. Marignac, que l'acide sulfurique monohydraté $S^2H^2O^8$ est fort peu stable : dès la température de 40° il émet des vapeurs d'acide sulfurique anhydre, et tend à prendre la composition $S^2H^2O^8 + \frac{1}{12} H^2O^2$.

M. Dittmar a étudié le fait signalé par M. Marignac. Il a déterminé l'influence que peut avoir la pression sous laquelle on distille l'acide monohydraté. Il distillait l'acide dans un appareil mis en communication avec une machine pneumatique ou une pompe foulante, et déterminait la composition du résidu au moyen d'une solution alcaline titrée.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p 52.

(2) Des expériences dues à M. Carles et présentées par lui à la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques, conduisent à une conclusion toute différente. M. Carles a essayé d'oxyder, par un courant d'oxygène, l'acide oxalique en solution aqueuse maintenue a 100°. Il a vu ce corps se décomposer, mais sans que l'intervention de l'oxygène joue aucun rôle chimique dans la réaction, car l'expérience était identique lorsque l'oxygène était remplacé par un courant d'hydrogène; l'acide oxalique se dissocie, mais sans s'oxyder. Dans les deux cas, il a constaté la présence de l'acide carbonique et de l'acide formique parmi les produits de la dissociation. E. J.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, 1870, p. 66.

(4) *Zeitschrift für Chemie*, 1870, p. 1.

Les chiffres trouvés montrent que la pression n'a qu'une influence presque insensible sur la nature du résidu; toutefois les petites différences observées tendent à faire penser que l'hydrate $S^2H^2O^8 + \frac{1}{12}$ H^2O^2 perd de l'eau quand on le distille sous une faible pression, et qu'il cède au contraire de l'acide sulfurique anhydre quand on opère sous une forte pression.

MM. Pfaundler et Pœlt sont arrivés aux mêmes résultats par une méthode différente. Ils préparaient la série des hydrates d'acide sulfurique $S^2H^2O^8$, $S^2H^2O^8.H^2O^2$, $S^2H^2O^8.2H^2O^2$, etc., et chauffaient chacun d'eux à des températures comprises entre 0° et leurs températures d'ébullition en faisant passer un courant d'air sec dans la masse. Ils s'arrêtaient quand le résidu avait une composition invariable. Cette composition était d'autant plus voisine de l'acide monohydraté que la température de l'expérience avait été moins élevée. Tous les résultats peuvent être représentés par la formule empirique $p = 100 - 0,005\,t$, dans laquelle p représente la composition du résidu en centièmes d'acide $S^2H^2O^8$ et t la température de l'expérience.

Congélation du sulfure de carbone; par M. Wartha (1). — Le sulfure de carbone a été considéré jusqu'ici comme un corps très-difficile à congeler : certains auteurs même disent qu'il n'est pas solidifiable. D'après l'auteur il est au contraire très-facile de le rendre solide. Il suffit de placer dans un vase de verre du sulfure de carbone *très-pur* et de diriger à la surface du liquide un courant très-rapide d'*air sec*. Avant même que la température ne soit descendue jusqu'à 0°, les parois du vase se recouvrent d'une croûte solide et blanche. Le thermomètre ne tarde pas cependant à descendre jusqu'à —18°, tandis que la masse solide augmente. Quand la solidification est complète, le thermomètre remonte et se fixe vers —12° tant qu'il reste du sulfure de carbone solide à évaporer. Ce phénomène est analogue à ce qu'on a observé pour l'acide carbonique solide.

On ne peut, ajoute l'auteur, congeler le sulfure de carbone dans le vide que si on lui ajoute de l'éther. Jungfleisch.

---

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1870, p. 80.

Nouveau procédé de dosage des quinquinas;

Par P. Carles, préparateur des travaux chimiques à l'école supérieure de pharmacie de Paris.

La consommation du quinquina et du sulfate de quinine allant toujours croissant, il devient de plus en plus important d'être bien fixé sur la richesse en alcaloïdes de ces écorces, et en particulier sur la proportion de sulfate qu'on peut en retirer. Les caractères extérieurs de ces écorces ne donnant sous ce rapport aucun résultat certain (1), leur analyse quantitative devient indispensable.

Bien des procédés ont tour à tour été prônés à cet effet. On peut en faire deux catégories : A, ceux qui dosent en bloc tous les alcaloïdes; B, ceux qui n'ont en vue que la quinine.

Dans la première section se rangent : 1° le procédé quinométrique de Henry (2), une solution titrée de tannin sert à précipiter les alcaloïdes d'une décoction de quinquina; 2° le procédé de Guibourt, qui remplaçant le tannin par une solution de sulfate de soude, jugeait de la richesse d'un quinquina par l'abondance du sulfate de chaux que déterminait ce sel dans une décoction de cette écorce; 3° méthode qu'ont conservée les pharmacologistes anglais en substituant au sulfate de soude l'oxalate d'ammoniaque; 4° Buchner (3) préfère épuiser le quinquina par décoction à l'eau acidulée, et précipiter par l'ammoniaque ou le carbonate de soude les alcaloïdes qu'on n'a plus qu'à peser; 5° Wœhler (4), pour obtenir un précipité moins chargé de rouge cinchonique, évapore la décoction acide à siccité, et reprend par de nouvelle eau légèrement acide, qui ne devrait théoriquement entraîner que les alcalis orga-

(1) On a rencontré dans le commerce des quinquinas très-menus et de très-chétive apparence qui ont pu fournir la proportion énorme de quinine équivalente à 40 gr. de sulfate par kilogr. (Dorvault, officine).

(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie,* juin 1834.

(3) Pelouze et Fremy, *Chimie générale organique,* t. I, p. 597.

(4) *Loco citato.*

niques; 6° en 1851, M. Rabourdin (1) indiquait d'épuiser les écorces par lixiviation à l'eau acidulée; un excès de potasse caustique précipitait les alcaloïdes qu'on enlevait à l'eau par le chloroforme. Si dans une pareille liqueur alcaline le chloroforme se séparait facilement et ne dissolvait pas de rouge cinchonique, ce procédé serait très-avantageux; 7° enfin, M. Orillard (2) au lieu d'eau simple ou acide, choisit l'alcool concentré qu'il fait bouillir avec le quinquina préalablement mêlé à la chaux.

Ces diverses méthodes dosent en bloc les alcaloïdes et peuvent s'appliquer aux différentes espèces de quinquinas. Mais depuis que le quinquina jaune est l'écorce officinale, on doit surtout s'attacher à doser la quinine. Le fabricant de sulfate de quinine va même plus loin. Comme la cinchonine et les alcalis autres que la quinine n'ont pas pour lui de débouchés, une seule chose l'intéresse dans l'essai : c'est, non la quantité de quinine que renferme l'écorce à traiter, mais la quantité de sulfate qu'il pourra en retirer. La pratique, dans ce cas, est rarement d'accord avec ce qu'indique le calcul basé sur le poids de quinine obtenu. C'est ainsi, entre autres exemples, qu'en considérant comme quinine pure, l'alcaloïde enlevé d'un précipité quinocalcaire par l'éther alcoolisé, j'arrivais par le calcul à considérer le quinquina comme susceptible de fournir 35 p. 1,000 de sulfate, tandis que je ne pus en faire cristalliser que 26 p. 1,000.

Mais voyons quels sont les divers procédés tour à tour publiés dans le dosage spécial de la quinine :

1° M. Maître (3) épuise le quinquina par l'eau acide, ajoute dans ce décocté un excès de chaux hydraté et épuise par l'éther anhydre le précipité calcaire desséché à 100°. N'étaient surtout la solubilité de la quinine dans le chlorure de calcium et son insolubilité dans l'éther réellement anhydre (4), ce procédé serait assez avantageux; mais on ne doit, croyons-nous, accepter

---

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XIX, p. 2.

(2) *Thèse*, École de pharmacie de Paris, 1861.

(3) Pelouze et Fremy, *Chimie organique*, *loco citato*.

(4) On y remédie en se servant d'éther alcoolisé ou de chloroforme.

comme quinine que celle qu'on peut faire cristalliser à l'état de sulfate.

2° MM. Glenard et Guillermond (1) mêlent le quinquina à la chaux, et l'épuisent par l'éther. Ce liquide, agité avec un acide titré, sature d'autant plus d'acide que la proportion de quinine était plus forte, c'est-à-dire que le quinquina était plus riche. Cette méthode volumétrique n'est point aussi simple qu'elle paraît; elle exige un appareil spécial, des liqueurs titrées; elle dose comme quinine une portion de la cinchonine, et dans certains cas (moins rares qu'on ne croit) (2), la cinchonidine, l'aricine, erreur qu'on ne peut pratiquement réparer dans ce procédé en séparant à l'état de sulfate cristallisé la quinine du mélange.

3° En 1861, M. Rabourdin (3) proposa un nouveau procédé. Par lixiviation à l'eau acidulée on obtient une dissolution colorée des alcaloïdes. Par saturations fractionnées on sépare la matière colorante, et par une dernière affusion les alcaloïdes, dont on enlève la quinine par l'éther.

En résumé, tous ces procédés ne permettent guère d'obtenir tous les alcalis organiques et surtout toute la quinine des quinquinas à l'état de pureté. La décoction donne des produits colorés et altérés (4); la lixiviation des liqueurs étendues qui retiennent en dissolution une partie des alcaloïdes. Nous croyons avoir paré à ces inconvénients par le procédé suivant :

Un échantillon moyen d'écorces est réduit en poudre fine et tamisé sans résidu; nous en prélevons 20 grammes et les mêlons intimement dans un mortier avec 8 grammes de chaux éteinte préalablement délayée dans 35 grammes d'eau. Ce mélange, étendu sur une assiette, est desséché à l'air libre en été ou

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XXXVII, p. 5. Pelouze et Fremy, *loco citato*.

(2) J'ai deux fois rencontré des quinquinas jaunes d'assez belle apparence qui contenaient une matière soluble dans le chloroforme et en grande partie dans l'éther. Elle saturait l'acide sulfurique, mais refusait de donner du sulfate cristallisé. Elle n'avait pas d'ailleurs les réactions de la quinine.

(3) *Journal de Pharmacie et de Chimie.*

(4) Pasteur, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3° série, t. XXIV, p. 161.

sur un bain-marie en temps ordinaire. Dès qu'il a perdu toute humidité apparente, nous écrasons les grumeaux, le tassons dans une allonge munie inférieurement d'une boule de charpie et y versons le chloroforme par affusions répétées. Si l'on a bien opéré, 150 grammes de chloroforme suffisent (1). Pour enlever tout celui qui adhère à la poudre, nous le déplaçons par l'eau et le recevons dans une capsule (2); dès que tout le chloroforme s'est écoulé, nous portons la capsule sur un bain-marie. Pour séparer les alcaloïdes du résidu, nous le malaxons à froid et à plusieurs fois avec l'acide sufurique au 1/10 (10 à 12^{cc} en tout suffisent). Cette dissolution, jetée sur un filtre mouillé, passe incolore et séparée des matières résineuses : on la porte à l'ébullition et l'on y ajoute à ce moment assez d'ammoniaque (3) pour lui conserver une réaction *à peine acide*. Toute la quinine cristallise (4) alors à l'état de sulfate ; peu de temps après on l'égoutte sur un filtre double, on déplace les eaux mères par quelques gouttes d'eau, on l'exprime, on la sèche entre deux papiers (5) et on la pèse. Les autres alcaloïdes restent dans les eaux mères d'où on les séparera par précipitation. L'éther indique leur identité.

Ce procédé nous a toujours fourni les meilleurs résultats. Il est très-rapide, car il permet de faire un dosage en quelques heures : simple, puiqu'on obtient du premier coup toute la quinine à l'état de sulfate blanc, et les autres alcaloïdes complétement incolores. Enfin, il est très-rigoureux. Entre des mains mieux exercées que les nôtres (6), il a fourni des résultats

(1) On s'assurera du reste que les dernières gouttes de chloroforme ne renferment plus de quinine, en les faisant séparément évaporer dans une capsule, et versant successivement sur le résidu, de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, du chlore et de l'ammoniaque.

(2) Si on distillait ce chloroforme, on en retrouverait la majeure partie.

(3) Le sulfate d'ammoniaque qu'on a ainsi formé, paraît empêcher les eaux mères de retenir du sulfate de quinine.

(4) La facilité avec laquelle cristallise le sulfate et son aspect, constituent un indice précieux sur la valeur du quinquina essayé.

(5) Il est préférable de le dessécher complétement à 100° et, après l'avoir pesé en cet état, d'ajouter les 12 p. 100 d'eau qu'il a perdu dans cette opération. Il renferme alors 75 p. 100 de quinine.

(6) M. Personne a bien voulu l'essayer pour deux quinquinas qu'il avait à

très-satisfaisants, et le tableau comparatif de quelques-unes de nos expériences ne plaide pas moins en sa faveur.

Quinquina jaune A. Poudre obtenue au tamis de crin. En opérant sur 20 grammes, nous avons obtenu :

1° Avec le procédé Rabourdin (1861, page 408). — Sulfate de quinine cristallisé très-coloré. . . . . 23,00 —
2° Avec le procédé Maitre. — Sulfate de quinine cristallisé un peu jaune. . . . . 22,30 —
3° Avec notre procédé. — Sulfate de quinine cristallisé incolore. . . . . 26,55 —

Quinquina jaune B. Avec la même dose :

1° Avec le procédé Rabourdin. — Sulfate de quinine cristallisé très-coloré. . . . . 29,50 —
2° Avec le procédé Maitre. — Sulfate de quinine cristallisé jaune. . . . . 26,75 —
3° Avec notre procédé. — Sulfate de quinine cristallisé incolore. . . . . 31,25 —

Avec des quinquinas d'espèces différentes, les résultats ont été semblables (1).

Nous ajouterons que ce rendement plus grand obtenu par notre méthode ne saurait s'expliquer par un épuisement plus complet des écorces ou l'impureté du produit obtenu. Dans chaque opération, les écorces ont été traitées jusqu'à réaction nulle de la quinine, et celle-ci séparée à l'état de sulfate. Bien plus (circonstance défavorable à nos résultats), nous avons dosé comme sulfate pur la matière colorante qui souille ces divers produits, et qui fait défaut dans le sulfate de quinine obtenu par notre procédé.

---

doser. Dans un des essais, le résultat a été très-voisin et dans un deuxième supérieur à celui que lui donnait une autre méthode.

(1) La strychnine et la brucine étant solubles dans le chloroforme, notre procédé pourrait, croyons-nous, s'apliquer au dosage de ces alcaloïdes dans les écorces des strychnées.

Sur l'iodure d'amidon soluble et sa décoloration par la chaleur ;

Par M. A. Petit.

L'iodure d'amidon soluble se prépare en général dans les pharmacies par le procédé de Soubeiran, dont voici la formule :

Amidon nitrique.	9 parties.
Eau.	2 —
Iode.	1 —

Triturez l'amidon avec l'eau, mêlez l'iode et faites chauffer une heure à une heure et demie dans un matras plongé dans l'eau bouillante.

Pour le sirop, voici le *modus faciendi* : on dissout l'iode dans l'éther, on verse la solution éthérée sur l'amidon nitrique, puis quand l'éther est évaporé, on introduit dans un flacon bouché à l'émeri le mélange d'iode et d'amidon délayé dans eau q. s. pour faire le sirop, puis on chauffe au bain-marie, etc.

Ces deux formules, et surtout celle qui est recommandée pour le sirop, donnent un iodure insoluble ou soluble seulement en partie. Il contient des quantités variables d'iode, et après filtration au papier la couleur de la solution iodurée varie du rouge violet au bleu foncé.

Nota. La solution d'iodure soluble doit non-seulement paraître transparente (ce qui peut arriver pour l'iodure insoluble à cause de l'extrême division du précipité), mais encore passer sans résidu à travers tous les papiers à filtrer.

Par la méthode exposée ci-dessous, on obtient un iodure d'amidon entièrement soluble, de composition à peu près constante et donnant toujours une magnifique coloration bleue. Il est inutile de passer par l'amidon nitrique, et l'opération est terminée en moins de trois quarts d'heure.

On prend :

Iode.	12 grammes.
Amidon ordinaire.	100 —
Éther.	Q. S.

Dissolvez l'iode dans q. s. d'éther, versez sur l'amidon et triturez jusqu'à évaporation complète de l'éther.

La poudre est mise dans une capsule de porcelaine et exposée à la chaleur du bain-marie bouillant. Pour des quantités considérables, il est nécessaire de remuer le mélange, soit pour le mettre en contact avec les points de la capsule, qui sont à 100 degrés, soit pour faciliter l'évaporation de l'iode en excès.

Dans les premiers temps de l'opération il se dégage des quantités considérables de vapeur d'iode, mais elles cessent bientôt de se produire et sont à peine appréciables au papier amidonné humide.

Je laisse l'iodure d'amidon exposé une demi-heure à la chaleur, et ce temps suffit pour qu'il acquière la propriété d'être soluble dans l'eau chaude.

Sept préparations exécutées par des élèves différents et en quantités variables ont donné les mêmes résultats.

L'analyse de ces sept échantillons, faite avec une liqueur titrée de sulfhydrate de soude, a donné des chiffres identiques à 1/20e près pour l'iode combiné. La quantité d'iode était de 4 p. 100 et l'iodure d'amidon correspondait à la formule

$$(C^{10}H^{9}O^{9})^{20}, I.$$

Il est facile de voir que ce procédé diffère notablement de celui de Soubeiran.

L'iode modifie profondément l'amidon. Une quantité d'amidon faisant prendre l'eau en empois, perd cette propriété par une simple trituration avec la solution éthérée d'iode.

Je crois que l'eau ajoutée par Soubeiran s'oppose à la désagrégation de l'iode. De plus, en employant un flacon à l'émeri ou un ballon, la volatilisation de l'iode en excès est, sinon empêchée, au moins retardée, et il se forme un iodure d'amidon avec excès d'iode.

J'ai voulu voir si en combinant à l'amidon la quantité d'iode exprimée par la formule

$$(C^{10}H^{9}O^{9})^{20}, I,$$

on obtiendrait un iodure soluble.

En ne changeant rien au mode opératoire, le produit, au

lieu d'être noir, est violet et entièrement insoluble dans l'eau. Un excès d'iode est donc nécessaire pour assurer la solubilité.

Le produit obtenu par le procédé de Soubeiran tache fortement le papier sur lequel on le pose; agité avec de l'éther, il lui communique une coloration brun foncé. Notre produit ne tache pas le papier et colore à peine l'éther en jaune.

On croit généralement que l'iodure d'amidon soluble renferme une quantité considérable d'iodure de dextrine.

L'iodure d'amidon, préparé par le procédé susindiqué, doit en renfermer très-peu. La couleur violette que l'on obtient souvent en dissolvant dans l'eau l'iodure préparé par le procédé de Soubeiran, est due à un iodure d'amidon plus ioduré. En effet, une solution d'iodure d'amidon d'un bleu magnifique passe au violet par addition d'iode, et la teinte bleue de la liqueur se rétablit en ajoutant de l'empois d'amidon.

L'iodure d'amidon soluble une fois obtenu, il suffit pour faire le sirop de dissoudre dans l'eau chaude d'abord l'iodure d'amidon, puis quantité suffisante de sucre. En employant :

Iodure d'amidon..	25	grammes.
Eau.	345	—
Sucre..	635	—

On obtient un sirop contenant 1 gramme d'iode par kilogramme, et dont chaque cuillerée de 20 grammes correspond à 20 milligrammes d'iode.

Les divers essais faits sur l'iodure d'amidon soluble m'ont assez naturellement amené à examiner les causes de sa décoloration par la chaleur.

Une partie de l'iode se volatilise, une autre se transforme en acide iodhydrique. Ces deux phénomènes s'expliquent d'eux-mêmes, mais les auteurs diffèrent pour interpréter ce qui est relatif à l'iode restant dans la liqueur décolorée par la chaleur, et qui rétablit la teinte bleue quand le refroidissement a lieu.

Un fait m'a frappé. L'iodure d'amidon sec, ne dégageant plus de vapeurs d'iode à la température de 100 degrés, en dégage, dès que l'on ajoute de l'eau et d'autant plus que la dilution est plus grande.

D'un autre côté, une solution concentrée d'iodure d'amidon

reste bleue à la température de l'ébullition, tandis qu'à 40° et même 30 degrés, une solution étendue se décolore. Il n'y a donc pas un point déterminé où la transformation s'opère.

L'affinité de l'iode pour l'amidon est d'autant plus affaiblie que la masse d'eau est plus considérable, et il faut, dans ce cas, une chaleur beaucoup plus faible pour que la décoloration ait lieu.

Je crois donc, ainsi que l'a dit M. Magnes-Lahens, que la décoloration est due à une destruction momentanée de la combinaison; mais je pense que cette destruction s'opère sous l'influence combinée de l'eau et d'une élévation de température, la combinaison se reformant quand la température s'abaisse.

J'ai examiné l'action sur la lumière polarisée de l'iodure d'amidon décoloré par la potasse, les sulfites ou l'hydrogène sulfuré. Elle s'est trouvée de même sens que celle d'une même quantité de dextrine et sensiblement identique.

Cette expérience implique une solubilité complète de l'amidon modifié, et me paraît détruire l'explication de MM. Payen et Personne, qui considéraient la décoloration de l'iodure d'amidon par la chaleur comme le résultat de la solution de la laque d'iodure d'amidon soluble à chaud, mais insoluble à froid.

J'ajoute que les liqueurs examinées au polarimètre sont ramenées à une coloration bleue aussi intense qu'auparavant, par addition de quantité suffisante d'iode.

Sur la chaleur dégagée par le mélange de deux liquides.

Lettre de M. Berthelot *à M.* Bussy.

Vous me priez, Monsieur, de comparer la formule donnée par M. Jamin pour représenter les variations de température produites par le mélange de deux liquides avec une formule publiée en 1867 (*Comptes rendus*, t. LXIV, p. 410), à l'occasion des recherches expérimentales que vous avez faites, en commun avec M. Buignet, sur cette question.

Voici cette formule :

$$(1) \quad Q_T = Q_\tau + [mc + m_1c_1 - (m + m_1)c_2](T - \tau).$$

Q_T est la quantité de chaleur dégagée lorsque deux liquides sont mélangés à la température initiale T, et ramenés à cette même température finale.

Q_τ est la quantité analogue pour la température τ.

m et m_1 sont les masses respectives des deux liquides.

c et c_1 leurs chaleurs spécifiques moyennes entre τ et T.

c_2, la chaleur spécifique moyenne entre τ et T, de leur mélange fait à l'avance.

Cette formule se démontre aisément : on prend les deux liquides à la température τ; on les porte séparément de τ à T; on les mélange à la température T; puis on ramène leur mélange de T à τ; enfin on reproduit l'état initial en séparant par la pensée les deux liquides l'un de l'autre à la température τ; ce qui absorbe autant de chaleur que le mélange, fait à τ, en aurait dégagé.

A l'aide de cette formule, on peut calculer Q_T en fonction de Q_τ et des chaleurs spécifiques moyennes c, c_1, c_2, prises pendant l'intervalle des températures données à l'avance, T et τ; on peut prévoir si la chaleur dégagée augmente ou diminue, si elle change de signe en passant par une valeur nulle, etc.

La formule de M. Jamin est la suivante :

$$\text{(II)} \qquad M = (\gamma - \gamma_1)t + \gamma\theta.$$

M est une quantité de chaleur; t, la température initiale à laquelle on opère le mélange; $t + \theta$, la température à laquelle ledit mélange est porté par la chaleur dégagée au moment où il est opéré.

γ est la chaleur spécifique moyenne dudit mélange, entre 0 et $t + \theta$; γ_1 est la chaleur spécifique moyenne, entre 0 et t, des liquides composants, avant leur mélange. — Comparons ces deux formules :

Algébriquement, il est facile de les identifier, comme M. Jamin l'a déclaré avec raison dans les *Comptes rendus*. En effet, soit $\tau = 0$, $T = t$, la formule (I) donne :

$$\frac{Q_0}{m + m_1} = \frac{Q_t}{m + m_1} + (c_2 - \gamma_1)t; \qquad \text{car } \gamma_1 = \frac{mc + m_1c_1}{m + m_1};$$

Mais $Q_T = (m + m_1) c_3 \theta$; θ étant défini comme dans (II), et c_3 étant la chaleur spécifique moyenne, entre t et $t + \theta$, du mélange fait à l'avance. Donc

$$\frac{Q_0}{m + m_1} = c_3\theta + (c_2 - \gamma_1)t = \frac{c_3\theta + c_2 t}{t + \theta}(t + \theta) - \gamma_1 t.$$

Or

$\frac{c_3\theta + c_2 t}{t + \theta} = \gamma$ de la formule (II), d'après la définition des chaleurs spécifiques moyennes.

Donc

$$\frac{Q_0}{m + m_1} = \gamma\theta + (\gamma - \gamma_1)t = M.$$

Expérimentalement, la formule (I) se prête en toute rigueur aux applications, parce qu'elle ne renferme que des données susceptibles d'être déterminées toutes à l'avance avec certitude.

La formule (II) ne me semble pas avoir le même avantage. En effet, la quantité γ, c'est-à-dire la chaleur spécifique moyenne entre 0 et $t + \theta$, est une fonction inconnue de θ, température également inconnue; la formule, prise en toute rigueur, ne peut donc servir à déterminer ni γ, ni θ, ni même leur produit $\gamma\theta$, dans les applications. Toutefois c_2 chaleur spécifique moyenne entre 0 et t, quantité qu'il est facile de déterminer à l'avance, diffère en général très-peu de γ et peut lui être substituée sans erreur notable.

Note sur les bromhydrates basiques et neutres de quinine et de cinchonine;

Par M. Latour, pharmacien principal de l'armée.

Le succès à peu près constant du bromure de potassium dans les affections du système nerveux, et son association au sulfate de quinine ou à d'autres principes de la nature des alcaloïdes, association tentée par quelques médecins, m'ont amené à penser que l'emploi du bromhydrate de quinine pourrait donner des résultats dignes d'intérêt dans quelques cas particuliers, no-

tamment dans les névralgies à types périodiques. Ce n'est qu'une présomption, sans doute, que l'expérience clinique seule peut décider, mais le problème peut être posé. C'est dans ce but que j'ai voulu préparer ce sel.

Les auteurs ne font pas mention des bromhydrates de quinine ni des bromhydrates de cinchonine. On connaît les chlorhydrates basiques et neutres de ces alcalis végétaux; tout portait à croire que les bromhydrates existaient et qu'ils devaient avoir une composition moléculaire correspondante aux chlorhydrates; l'expérience a confirmé ces prévisions. Le but de cette note est de faire connaître le résultat de mes recherches, et surtout d'indiquer un procédé de préparation facile, prompt et possédant un caractère de généralité.

J'ai obtenu ces combinaisons en faisant agir le bromure de potassium sur les sulfates de quinine et de cinchonine; ce procédé présente l'avantage de fournir les sels basiques et neutres, et en outre d'être à la portée de tous les pharmaciens qui ont constamment à leur disposition les produits nécessaires à leur préparation.

Au préalable on doit s'assurer si le bromure est exempt de chlorure et d'iodure.

Bromhydrate neutre de quinine, sa préparation. — Les proportions à employer sont :

Sulfate basique de quinine..	10	grammes.
Alcool à 85°	50	—
Bromure de potassium.	8	—
Eau distillée.	20	—
Acide sulfurique dilué à 1 p. 100.	10	—

On place dans un petit ballon de verre le sulfate de quinine et l'alcool, on chauffe, puis on ajoute la solution de bromure de potassium additionnée de l'acide sulfurique dilué; le liquide est porté à la température de l'ébullition; après quelques minutes, on sépare par filtration le sulfate de potasse formé, on lave ce sel insoluble resté sur le filtre avec suffisante quantité d'alcool chaud; les liqueurs alcooliques réunies sont évaporées à moitié de leur volume et la solution concentrée est placée dans un endroit frais. Après vingt-quatre heures, il se produit au sein

du liquide une abondante cristallisation; ces premiers cristaux sont séparés, égouttés et comprimés fortement entre des feuilles de papier à filtrer, ils retiennent obstinément de l'eau mère. On obtient de nouveaux cristaux en plaçant l'eau mère au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique.

La première cristallisation donne un sel blanc, opaque, à aspect nacré; les cristaux obtenus par l'évaporation spontanée de l'eau mère sont isolés, transparents et à forme nettement accusée.

Ainsi obtenu, ce sel est suffisamment pur pour l'usage médicinal; il contient encore quelques traces d'acide sulfurique; pour l'amener à un degré de pureté suffisant, surtout en vue de l'analyse, on le purifie en le dissolvant dans une petite quantité d'alcool, filtrant, évaporant et reprenant par l'eau; il reste sur le filtre une faible quantité de sulfate de potasse.

La quantité de bromure de potassium employée est un peu plus élevée que ne le comporte le calcul, de plus l'addition d'acide sulfurique est indispensable; sa présence a pour effet d'amener le sulfate basique de quinine à une plus grande solubilité, et principalement de décomposer la portion de bromure de potassium excédante et libre, pour la production d'acide bromhydrique essentielle à la formation du bromhydrate neutre.

En effet, si l'on n'employait que la quantité rigoureusement calculée de bromure de potassium, on n'obtiendrait qu'un mélange de bromhydrate basique et neutre, la réaction ne serait pas nette.

Bromhydrate basique de quinine, sa formation, sa préparation. — Dans ce qui suit, j'ai eu pour but de rechercher le bromhydrate basique de quinine et de prouver que les proportions indiquées pour la préparation du bromhydrate neutre de quinine sont réellement celles qu'il faut employer.

On opère comme il a été dit précédemment en réduisant la quantité de bromure de potassium et sans addition d'acide sulfurique dilué.

Sulfate de quinine basique	10	grammes.
Alcool à 85°	50	—
Bromure de potassium	5	—
Eau distillée.	20	—

Après évaporation de la liqueur hydroalcoolique, on constate une forte alcalinité, la solution précipite abondamment par addition d'eau distillée, elle ne fournit pas de cristaux. En cet état, si l'on ajoute 5 grammes d'acide sulfurique dilué au 100° et si l'on agite à l'aide d'une baguette de verre, il se manifeste un abondant précipité restant en suspension dans la liqueur et possédant l'aspect cristallin. La liqueur chauffée s'éclaircit, on filtre et on l'abandonne dans un endroit frais; on remarque le lendemain des groupes de cristaux sous forme rayonnée; séparés des eaux mères et redissous dans l'eau, ils donnent une solution fortement alcaline et ne précipitant plus par le chlorure de baryum; c'est effectivement un sel différent du bromhydrate neutre, son caractère alcalin, sa forme cristalline différente, de même que son insolubilité relative, indiquent que c'est un sel basique de quinine.

Il ressort de cette expérience qu'il existe un bromhydrate basique et qu'il est indispensable, pour la formation d'un sel neutre, de maintenir un excès de bromure de potassium et une plus forte proportion d'acide sulfurique dilué (10 grammes au lieu de 5 grammes d'acide au 100°).

Préparation du bromhydrate basique de quinine par le sel neutre.—J'ai réalisé la préparation du bromhydrate basique de quinine de la manière suivante: j'ai dissous 1 gramme de sel neutre dans 10 grammes d'un mélange d'eau et d'alcool à parties égales; dans cette solution maintenue à la température de 70 degrés environ, j'ai versé avec précaution, en agitant vivement, une solution très-étendue d'ammoniaque (il importe surtout que la liqueur ammoniacale soit très-faible), jusqu'à réaction légèrement alcaline au papier de tournesol. Dans cette liqueur j'ai versé une dissolution contenant 0gr,5 de bromhydrate neutre de quinine; en agitant le mélange jusqu'à refroidissement on observe la formation d'un abondant précipité restant en suspension dans la liqueur, c'est le bromhydrate basique; chauffant de nouveau, la dissolution s'effectue, et au bout de vingt-quatre heures il s'est produit des groupes de cristaux rayonnés possédant l'éclat de l'amiante; l'eau mère retient encore une notable proportion de sel qui cristallise plus nettement, par l'évaporation spontanée. Les cristaux recueillis, comprimés et

séchés, donnent une solution franchement alcaline, ne précipitant pas par les sels de baryte.

Je conseille ce procédé, il est très-net, et l'on part d'un point bien connu, c'est-à-dire d'un sel pur à composition définie.

Je n'ai pas encore déterminé la solubilité exacte de ces bromhydrates; pour le moment, je ferai connaître que le sel neutre est très-soluble dans l'eau, soluble presque en toute proportion dans l'alcool, sa réaction est acide. Le bromhydrate basique est sensiblement soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, sa réaction est franchement alcaline.

L'analyse du bromhydrate neutre a été faite. Le dosage de l'eau a été exécuté dans une étuve à courant d'air chaud; celui du brome sous la forme de bromure d'argent et la quantité de bromure ramené par le calcul à l'état d'acide bromhydrique. La quinine a été évaluée par différence, ne pouvant effectuer l'analyse élémentaire.

L'analyse a conduit à la formule :

$$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4},2BrH,3H^{2}O^{2}.$$

Dans une seconde note je donnerai l'analyse du sel cristallisé dans l'alcool, celle du bromhydrate basique de quinine et je ferai mention d'une combinaison platinique.

Bromhydrate de cinchonine. Bromhydrate basique. — Ce sel se prépare en suivant la marche décrite plus haut; les proportions sont les mêmes. La solution hydroalcoolique étant évaporée à moitié de son volume, on ajoute une petite quantité d'eau et on agite vivement à l'aide d'une baguette de verre, il se produit un abondant précipité nageant dans la liqueur, ce précipité est recueilli sur un petit filtre, on le comprime et on le redissout dans douze à quinze fois son poids d'eau bouillante, la solution donne un sel nettement cristallisé en longues aiguilles brillantes.

On peut aussi obtenir le bromhydrate basique à l'aide du bromhydrate neutre de cinchonine, en fractionnant une solution de ce sel, dont les deux tiers sont neutralisés par une eau faiblement ammoniacale, agitant et versant l'autre tiers de la liqueur, chauffant à une douce température, et faisant évaporer

convenablement, on obtient également de fort beaux cristaux prismatiques.

Ce bromhydrate basique se forme dans la préparation du bromhydrate neutre, il est facile alors de le séparer en raison de son insolubilité relative.

Bromhydrate neutre de cinchonine. — On peut obtenir ce sel en versant une solution concentrée de bromure de baryum dans une solution alcoolique et chaude de sulfate de cinchonine, mais je préfère la méthode ci-dessus énoncée. Voici les proportions qui m'ont donné de bons résultats :

Sulfate basique de cinchonine . . .	10	grammes.
Alcool à 85°	50	—
Bromure de potassium	8	—
Eau.	10	—
Acide sulfurique dilué à 1 p. 100. .	20	—

L'opération est conduite comme il est dit plus haut, on sépare les premiers cristaux qui sont du bromhydrate basique de cinchonine, la quantité en est faible, on concentre la liqueur et on la place dans un vase étroit au-dessus de l'acide sulfurique, de gros cristaux rhomboédriques se forment lentement.

J'ai analysé le bromhydrate neutre de cinchonine en suivant la même méthode que pour le sel correspondant de quinine.

La proportion d'eau n'excédait pas 0gr,8 p. 100 pour le sel pulvérisé et comprimé entre du papier à filtrer. J'en ai conclu que c'était de l'eau d'interposition et que le sel était anhydre. Pour vérifier cette vue, j'ai exposé le sel en poudre au-dessus de l'acide sulfurique pendant vingt-quatre heures, et je l'ai desséché à la température de + 110 degrés, la perte d'eau n'était plus sensible, le dosage du brome a d'ailleurs confirmé le résultat.

Les résultats de l'analyse se traduisent par la formule :

$$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{2},2BrH.$$

Le bromhydrate neutre de cinchonine correspond au chlorhydrate de cette base, il est anhydre, très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool que le bromhydrate neutre de quinine, sa solution présente une réaction acide. Le bromhydrate

basique de cinchonine est sensiblement soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, sa solution possède une réaction alcaline.

Dans une prochaine note je compléterai ce travail par l'analyse des bromhydrates basiques de quinine et de cinchonine et l'étude des caractères différentiels de ces sels. Pour le moment j'ai voulu les faire connaître et surtout indiquer leur mode de préparation, afin de fixer l'attention des médecins et de permettre leur application qui peut être digne d'intérêt.

Recherches expérimentales sur l'or et ses composés;

Par M. J.-P. Prat.

J'ai entrepris des recherches sur l'or et ses composés, en vue de réaliser le fluorure de ce métal et d'en extraire ensuite le fluor par la chaleur.

A cet effet, je me suis posé les deux problèmes suivants :

1° De fluorer l'or sans l'intervention d'aucun autre corps halogène libre ou combiné, afin de prévenir toute objection sur l'identité et la pureté du fluor une fois isolé de l'or;

2° De constituer un oxyde d'or salifiable non pas seulement par les hydracides, mais encore et surtout par les oxacides.

Observations sur le rôle de l'eau régale dans son action sur l'or.

Mes expériences m'ont permis de constater les faits suivants : 1° qu'en variant les conditions opératoires de la chloruration de l'or, les résultats étaient différents; 2° qu'en variant également la proportion des deux acides constituant l'eau régale, on obtient des chlorures dont la proportion d'or varie; 3° que, lorsqu'il y a prédominance d'acide chlorhydrique, celui-ci tend à mettre du chlore en liberté en réduisant l'acide azoteux à l'état de bioxyde d'azote, que l'air transforme en acide hypoazotique; 4° que lorsque, au contraire, il y a excès d'acide azotique dans la liqueur régale, un atome d'oxygène est cédé au sesquichlorure.

Depuis que j'ai fait ces observations, je me sers d'une eau régale particulière. Pour la préparer, il suffit d'étendre préa-

lablement de leur volume d'eau les acides composants. Cette simple précaution a pour effet d'empêcher la formation d'acide chlorazotique.

Éponge d'or.

Une dissolution à 10 pour 100 de sesquichlorure d'or est exactement saturée à froid par du bicarbonate de potasse pulvérisé; puis on ajoute 1 équivalent du même bicarbonate en solution saturée, pour 1 équivalent de sel d'or.

La liqueur filtrée est ensuite traitée par environ 5 équivalents d'acide oxalique pulvérisé que l'on ajoute peu à peu; puis on la porte à l'ébullition, que l'on maintient deux minutes, temps à peu près suffisant pour que tout l'or réduit soit rassemblé en masse cohérente.

Dans cette opération, on observe que tout l'or se réduit à l'état de poudre d'une extrême ténuité. Mais, phénomène bien remarquable, ces particules d'or semblent sollicitées par une sorte d'attraction mutuelle favorisée par le mouvement de l'ébullition, de telle sorte que toutes les particules, se précipitant les unes sur les autres, s'attachent si bien entre elles, qu'elles forment bientôt une masse spongieuse et qu'il ne reste plus d'or disséminé dans la liqueur.

Ainsi obtenu, l'or n'offre pas le moindre brillant métallique et ressemble, quant à la couleur et à l'aspect, à une véritable éponge mouillée.

Cette éponge peut être convertie en lingot sans fusion préalable.

L'éponge d'or, desséchée et calcinée, conserve son état et possède les propriétés des corps poreux analogues.

L'application de ces principes doit servir très-utilement à la recherche, à l'extraction et au dosage de l'or, dans n'importe quel cas.

Voici les avantages que cette méthode offre à mes yeux : 1° l'or en dissolution peut être intégralement séparé de la plupart des métaux; 2° sa réduction est très rapide et absolument complète; 3° il est entièrement rassemblé en masse spongieuse, cohérente, ce qui permet de le recueillir très-aisément; 4° il peut être purifié et pesé dans cet état; 5° enfin, le mode opératoire exige très-peu de temps et ne comporte pas de complications.

Si l'on chauffe l'éponge d'or avec la combinaison d'acide sulfurique et d'acide iodique, $3(SO^3HO)\,IO^5HO$, jusqu'à ce que le mélange ait pris une couleur orange foncé, ce qui a lieu vers 300 degrés, l'or est entièrement oxydé. On le vérifie en dissolvant le produit dans l'acide azotique fumant. Cette dissolution, étendue d'eau et chauffée, abandonne bientôt un abondant précipité brun de protosulfate d'or. L'acide iodique restant se retrouve dans la liqueur uni à l'acide azotique, lequel s'est substitué à l'acide sulfurique.

Le protosulfate d'or ainsi obtenu est lavé, séché et conservé à l'abri de la lumière qui l'altère assez rapidement.

Le sesquisulfate d'or peut cristalliser, mais très-difficilement.

Parfaitement desséché, il est rouge pourpré. Soumis à l'action de la chaleur, il est d'une stabilité remarquable. Il est très-hygroscopique. Une grande quantité d'eau le dédouble en proto-sel insoluble et en persel qui reste dans la liqueur.

Si j'attache une certaine importance à la découverte des sulfates d'or, c'est parce qu'elle ouvre une voie nouvelle pour la réalisation des oxysels d'or capables d'exister.

Observations sur les chlorures d'or.

L'or en éponge, étant chauffé dans une dissolution de sesquichlorure, se dissout en donnant naissance au chlorure intermédiaire.

Le protochlorure d'or, également chauffé avec le sesquichlorure, produit le même résultat.

Un courant de chlore dirigé sur un chlorure d'or quelconque, convenablement chauffé, peut produire un chlorure volatil supérieur au sesquichlorure.

Iodures d'or.

Pour préparer le proto-iodure d'or, je substitue l'acide iodhydrique aqueux à l'iodure de potassium.

Sesquiiodure d'or.

Le proto-iodure précédent se dissout dans l'acide iodhydrique

saturé d'iode. En évaporant la liqueur à une douce chaleur, on obtient, en petits cristaux rhomboédriques, le sesqui-iodure d'or, sel nouveau.

Nouveaux oxydes d'or. — Oxyde d'or intermédiaire.

Quand on dissout l'or incomplétement, par défaut d'eau régale préparée avec excès d'acide chlorhydrique, et que l'on sature la liqueur par le bicarbonate de potasse en quantité suffisante pour dissoudre le précipité formé, on obtient une solution jaune orange.

Cette liqueur une fois filtrée, est soumise à l'action de la chaleur. A 55 degrés, elle commence à se troubler; à 60 elle abandonne un hydrate vert olive clair; de 65 à 95 degrés, un autre corps hydraté vert olive foncé se développe. On le sépare par filtration. L'or qui reste dans la liqueur est à l'état de chloraurate alcalin. On peut le retirer à la minute en appliquant ma méthode de réduction.

L'oxyde olive clair contient 8 pour 100 d'oxygène.

L'oxyde olive foncé contient 7,74 pour 100 d'oxygène, ce qui conduit à la formule Au^2O^2.

Propriétés de l'oxyde $Au^2 O^2$.

Exposé à l'air, cet oxyde se déshydrate spontanément et se convertit en masses presque noires, lourdes, dures, à cassure brillante, conchoïde.

La lumière n'a pas d'action sur lui, ce qui le distingue nettement de l'acide aurique. Chauffé, cet oxyde perd tout son oxygène vers 250 degrés.

L'oxyde intermédiaire se dissout très-facilement dans les hydracides. Sa dissolution chlorhydrique opérée à froid est vert foncé.

L'oxyde d'or intermédiaire peut s'unir également avec les oxacides concentrés, et surtout par le concours de la chaleur.

L'acide fluorhydrique étendu se combine avec l'oxyde intermédiaire *sans le dissoudre*, ce à quoi parvient la vapeur de cet acide. L'acide du fluor se comporte encore ici comme un véritable oxacide.

Bioxyde d'or.

On dissout l'or dans un excès d'eau régale, avec prédominance d'acide azotique, la solution obtenue étant sursaturée de bicarbonate de potasse et chauffée, comme dans la préparation de l'oxyde intermédiaire, on aura, à la place de ce dernier, un hydrate jaune orange, lequel, lavé et desséché, constitue une poudre que l'on pourrait confondre avec l'ocre jaune.

Ce nouvel oxyde est inaltérable à la lumière; soumis à l'action de la chaleur, il présente ce phénomène très-remarquable, qui peut servir de caractère distinctif : vers 200 degrés, il dégage de l'oxygène en lançant une foule d'*étincelles blanches douées du plus vif éclat;* puis, la température s'élevant, il abandonne tout l'oxygène qu'il contient et laisse en résidu l'or pur.

L'analyse de cet oxyde a été faite. J'ai trouvé qu'il contenait en moyenne près de 15 pour 100 d'oxygène, ce qui correspond à la formule AuO^2.

Les sulfates d'or solubles se combinent avec les sulfates alcalins, en produisant un sel cristallisé en octaèdres, qui paraît être un *alun d'or.*

Je conclus de tout ce qui précède :

1° Que l'eau régale chlorure l'or à divers degrés, ce qui dépend de sa composition, de la quantité agissante, de la chaleur;

2° Que l'or à 100/100 peut être promptement préparé et recueilli à l'état d'éponge;

3° Que l'or peut être directement oxydé et salifié par certains oxacides;

4° Qu'il existe un chlorure d'or liquide volatil, supérieur au sesqui-chlorure, de même qu'un sesqui-iodure et un carbonate;

5° Qu'il existe également deux oxydes d'or capables de donner deux séries de sels nouveaux;

6° Que l'or, dans beaucoup de circonstances, se comporte comme certains autres métaux.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Nouvelle méthode pour la synthèse des acides organiques;
par M. BERTHELOT.

1. Entre la formule de l'acétylène et celle de l'acide acétique il existe une relation très-simple : il suffit en effet d'ajouter à la première 2 équivalents d'oxygène et 2 équivalents d'eau pour obtenir la seconde :

$$C^4H^2 + O^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4.$$

De même l'allylène comparé à l'acide propionique :

$$C^6H^4 + O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^4,$$

comparaison qu'il est facile de généraliser. C'est cette relation de formule que j'ai réalisée par expérience.

2. J'ai opéré d'abord avec l'oxygène libre. 1 volume d'acétylène et 20 volumes d'air ont été mélangés et abandonnés, à la lumière diffuse et à la température ordinaire, en présence d'une solution étendue de potasse. Au bout de six mois, l'acétylène avait en grande partie disparu, ainsi qu'un volume d'oxygène voisin de la moitié de celui de l'acétylène. La moitié de ces corps, et même un peu plus, s'était changée en acide acétique, que j'ai isolé et caractérisé :

$$C^4H^2 + O^2 + KO, HO = C^4H^3KO^4.$$

Une autre portion, un peu moindre, avait engendré, en se condensant, une matière bitumineuse formée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; la production immédiate de cette matière, au moyen de l'oxygène libre et d'un carbure d'hydrogène, semblera peut-être de nature à jeter quelque jour sur l'origine de certains bitumes naturels.

3. L'acétylène peut être changé en acide acétique d'une manière plus complète, au moyen de l'acide chromique pur.

L'action varie avec la concentration du réactif. Opère-t-on sur le gaz, en présence d'une petite quantité d'eau : l'action est brusque, violente, accompagnée par un grand dégagement de chaleur; elle engendre alors les acides carbonique et formique, ainsi qu'une quantité variable d'acide acétique.

Pour obtenir ce dernier à l'état de pureté, il convient de modérer la réaction et d'opérer sur une solution aqueuse d'acétylène. On y ajoute l'acide chromique et l'on abandonne le tout à la température ordinaire. Peu à peu la liqueur brunit: au bout de quelques jours l'acétylène a disparu. On distille alors et on sature la liqueur distillée par le carbonate de baryte. J'ai ainsi obtenu l'acétate de baryte cristallisé et parfaitement pur (Ba=53,6; théorie: 53,7).

4. Le réactif employé dans ces expériences mérite quelque attention. Il ne doit pas être confondu avec le mélange ordinaire d'acide sulfurique et de bichromate de potasse. L'acide chromique pur et exempt d'acide sulfurique agit tout autrement, et avec beaucoup plus de modération, malgré l'énergie apparente de sa première attaque. C'est ainsi qu'il change simplement l'éthylène en aldéhyde, le propylène en acétone, le camphène en camphre, toutes réactions que le mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique ne produit pas, parce qu'il dépasse le but. Cette diversité d'effets répond à celle des produits fournis par la réduction de l'acide chromique. En effet, le dernier mélange fournit de l'alun de chrome, avec perte de *la moitié* de l'oxygène de l'acide chromique :

$$2CrO^3,KO + 4(SO^3, HO) = (KO, SO^3 + Cr^2O^3, 3SO^3) + 4HO + O^3;$$

tandis que l'acide chromique pur cède aux carbures *le cinquième* de son oxygène, en produisant un chromate chromique, sel très-soluble analogue au sulfate ferrique :

$$5CrO^3 = Cr^2O^3, 3CrO^3 + O^3.$$

L'acide chromique pur agit sur les carbures dès la température ordinaire, et son action peut être accélérée par la chaleur, ou ralentie par la dilution des liqueurs. En brusquant les réactions on obtient surtout les composés neutres (aldéhydes, acé-

tones, camphre, etc.); en les ralentissant, on forme de préférence les acides et surtout ceux qui renferment la même proportion de carbone que le carbure mis en expérience.

5. J'ai répété les mêmes essais sur l'allylène et j'ai obtenu l'acide propionique :

$$C^6H^4 + O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

Cet acide a été isolé et caractérisé; j'ai analysé le propionate de baryte cristallisé (Ba = 48,7; théorie : 48,4). Mais la formation de l'acide propionique est accompagnée par celle de quantités variables d'acide acétique et formique, produits d'une oxydation plus avancée. Les expériences ont été répétées avec l'allylène de deux origines [du bromure de propylène, dérivé de l'éther allyliodhydrique; et de l'acétone monochlorhydrique (1), C^6H^5Cl].

6. Le propylène, C^6H^6, traité de la même façon, a produit aussi une quantité notable d'acide propionïque (outre l'acétone et l'acide acétique). Mais cet acide propionique ne semble pas un produit direct d'oxydation. Il ne dérive pas d'ailleurs de l'acétone formé simultanément; car l'acétone (des acétates), attaqué par l'acide chromique pur, m'a fourni un seul acide volatil, l'acide acétique, conformément aux faits déjà connus. Il est probable que l'acide propionique dérive ici d'un peu d'aldéhyde propionique, formé d'abord aux dépens du propylène, et en même temps que l'acétone, avec lequel cet aldéhyde est isomérique.

7. L'acide chromique attaque le carbone lui-même, et il l'attaque à froid. En opérant sur du carbone pur (charbon de fusain chauffé au rouge-blanc dans un courant de chlore sec), j'ai constaté la formation d'une petite quantité d'acide oxalique, lequel se trouve engendré par synthèse totale :

$$2C^2 + 3O^2 + H^2O^2 + C^4H^2O^8.$$

8. Mais revenons à l'oxydation de l'allylène. Cette oxydation, nous l'avons vu, engendre l'acide propionique :

---

(1) Avec ce dernier, on a obtenu notablement plus d'acide acétique, sans doute à cause de quelque différence dans les conditions d'oxydation.

$$C^6H^4 + O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

Je me suis demandé si elle n'avait pas lieu en deux temps, correspondants l'un à une addition d'oxygène, l'autre à une addition d'eau :

$$C^6H^4 + O^2 = C^6H^4O^2. \dots C^6H^4O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

La production d'un composé $C^6H^4O^2$ serait conforme aux analogies, puisque l'éthylène fournit d'abord de l'aldéhyde, $C^4H^4O^2$; et le propylène, C^6H^6, de l'acétone, $C^6H^6O^2$ (et probablement de l'aldéhyde propionique). Le composé $C^6H^4O^2$ doit pouvoir aussi être obtenu avec l'hydrate d'allylène C^6H^4,H^2O^2 (1). On doit aussi le préparer en déshydratant l'acide propionique (réaction que j'étudie en ce moment) :

$$C^6H^6O^4 - H^2O^2 = C^6H^4O^2,$$

et il doit régénérer cet acide sous l'influence des alcalis. Ce serait un homologue de l'oxyde de carbone et le type d'une nouvelle classe de composés oxygénés, analogues aux acétones et surtout au camphre, lequel peut de même être changé en un acide monobasique, par hydratation, et en un acide bibasique, par oxydation :

$$C^{20}H^{16}O^2 + H^2O^2 = C^{20}H^{18}O^4, \qquad C^6H^4O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^4,$$
$$C^{20}H^{16}O^2 + O^6 = C^{20}H^{16}O^8; \qquad C^6H^4O^2 + O^6 = C^6H^4O^8.$$

J'ai en effet observé, en brusquant la réaction de l'acide chromique sur l'allylène, la formation d'un liquide neutre, très analogue à l'acétone, dont il est cependant distinct ainsi que de l'acroléine. D'après mes premiers essais, les propriétés de ce corps seraient conformes à la théorie précédente. Mais je me réserve de revenir prochainement sur ce composé et sur ses homologues.

9. Résumons en peu de mots ces expériences sur l'oxyda-

(1) J'ai préparé récemment cet alcool au moyen de l'allylène et de l'acide sulfurique monohydraté, etc. C'est un liquide moins volatil que l'acétone, comparable à l'hydrate de propylène, doué d'une odeur semblable, mais plus poivrée, très-soluble dans l'eau, précipitable par le carbonate de potasse, etc.

tion directe des carbures d'hydrogène éthyléniques et acétyléniques :

1° Une première oxydation fixe de l'oxygène sur le carbure libre par simple addition, avec formation d'*aldéhydes* et d'*acétones :*

$C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2$ (aldéhyde),
$C^6H^6 + O^2 = C^6H^6O^2$ (acétone et aldéhyde propionique),
$C^6H^4 + O^2 = C^6H^4O^2$ (?);

2° Une réaction ultérieure, toujours opérée sur le carbure libre, engendre les *acides monobasiques :*

$$\left\{ \begin{array}{l} C^4H^2 + O^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4, \\ C^6H^4 + O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^4, \end{array} \right.$$
$$C^6H^6 + O^2 + O^2 = C^6H^6O^4;$$

3° Enfin j'ai établi précédemment que les mêmes carbures libres, sous l'influence du permanganate de potasse alcalin, donnent naissance aux *acides bibasiques :*

$$\left\{ \begin{array}{l} C^4H^2 + 2O^4 = C^4H^2O^8, \\ C^6H^4 + 2O^4 = C^6H^4O^8, \end{array} \right.$$
$$C^4H^4 + O^2 + 2O^4 = C^4H^2O^8 + H^2O^2.$$

On voit que l'oxydation directe et régulière des carbures d'hydrogène engendre successivement les aldéhydes, les acides monobasiques et les acides bibasiques.

De la nature et de l'origine des globules du sang;

par MM. A Béchamp et A. Estor.

A part la description, faite par les anatomistes pour chaque espèce, on ne connaît guère sur les globules du sang que des faits chimiques ayant jusqu'à présent jeté fort peu de lumière sur le fonctionnement de ces organes. On considère ordinairement les globules sanguins de l'homme et des mammifères comme de petites masses élastiques, dans lesquelles on ne découvre ni membrane ni noyau, de sorte que beaucoup de physiologistes modernes n'osent pas les considérer comme des

cellules (Hermann). Trompé par l'aspect que présentent les globules sous le microscope, on est donc porté à les regarder comme de petites masses homogènes. Contrairement à cette opinion, nous venons démontrer par l'expérience que les globules du sang ne sont pas autre chose que des amas de granulations moléculaires, de microzymas agglutinés.

A. Quand on reçoit du sang directement, du vaisseau qui le fournit, dans un vase contenant de l'alcool à 45 degrés centésimaux, il reste complétement liquide; il ne se dépose ni fibrine ni globules; la masse paraît rouge et limpide. Mais bientôt on voit la transparence s'affaiblir, et il se forme au fond du vase un dépôt abondant, que le microscope démontre à peu près exclusivement formé de granulations moléculaires libres et mobiles, ou bien encore agglutinées. On peut, en quelque sorte, élever ces granulations moléculaires et assister à leur rapide prolifération. Pour cela, on jette le premier mélange dans un filtre; la masse du dépôt est retenue, mais il passe toujours quelques microzymas qui prolifèrent si bien, qu'à une température de 25 à 35 degrés environ, on voit, après deux heures, le dépôt se reformer, et, après trente-six heures, être aussi abondant que le premier. Et la même série de phénomènes se reproduira jusqu'à ce que, le liquide étant complétement décoloré, les matériaux de nutrition fassent défaut. L'expérience pouvant être faite avec du sang battu et défibriné, ce n'est pas la fibrine qui fournit les microzymas : ils proviennent des globules, où l'on peut les retrouver par quelques artifices bien simples.

On peut retenir sur un filtre des globules ayant préalablement subi l'action d'une solution de sulfate de soude; on les place ensuite sur une lame de verre et on les broie à l'aide d'une molette de verre; les globules sont déchirés, et les microzymas, devenus libres, nagent dans le liquide, avec le mouvement oscillatoire qui leur est propre.

On peut varier l'expérience : on prend une goutte de sang défibriné, on l'examine au microscope, et l'on trouve une masse de globules où il est souvent difficile, ou même impossible, de trouver entre eux un seul microzyma. On dépose alors une goutte d'eau distillée sur le bord de la lame couvre-objet;

aussitôt, par le fait de la pénétration de l'eau, les globules pâlissent, puis deviennent granuleux, puis se désagrégent, en laissant à leur place des masses de microzymas très-mobiles, sans qu'on puisse jamais apercevoir de lambeaux d'une membrane préexistante, question sur laquelle nous aurons à revenir. On peut suivre de l'œil la transformation des globules, en masses granuleuses d'abord, et enfin en granulations libres.

B. Les microzymas des globules sanguins se comportent, au point de vue de leur évolution, comme ceux du foie, que nous avons étudiés depuis longtemps, et comme ceux de la fibrine. D'abord libres, ils peuvent, dans certaines circonstances déterminées, se rencontrer sous la forme de chapelets plus ou moins longs. Placés dans des fioles contenant de l'empois créosoté, additionné ou non de carbonate de chaux pur, ils se développent très-rapidement en bactéries, bactéridies. Dans un bon nombre d'expériences, nous avons pu saisir toutes les formes intermédiaires du microzyma à la bactérie.

C. Les microzymas des globules sanguins agissent à la manière des ferments, d'abord sous la forme de microzymas, plus tard sous la forme de microzymas en chapelets et en bactéries, pendant ou après leur évolution. L'empois de fécule créosoté est rapidement liquéfié par eux; le mélange présente bientôt les caractères de la fécule soluble et de la dextrine. Si l'on a préalablement additionné la liqueur de carbonate de chaux pur, cette liqueur filtrée, après une réaction prolongée du mélange, précipite par l'acide oxalique, ce qui démontre la présence d'acides organiques (que nous avons mis en évidence) formés sous l'influence de ces ferments. Ils restent quelquefois pendant toute la durée de la transformation à l'état de microzymas; certaines expériences positives nous ont démontré, en effet, que l'évolution des microzymas en chapelets ou en bactéries n'est nullement nécessaire pour assurer leur action sur la fécule; l'empois est toujours fluidifié avant l'apparition des bactéries.

D. Bien plus, nous croyons pouvoir affirmer que ces microzymas, jadis contenus dans des cellules, sont aptes à les reproduire. Dans les mélanges en expérience, nous avons souvent vu naître un grand nombre de petites cellules, pâles, un peu framboisées, fort analogues aux leucocytes, mais généralement plus

petites et plus transparentes. Nous en avons parfois trouvé beaucoup (12 à 15 par champ des microscopes, obj. 7 de Nachet) dans des liqueurs qui, quelques jours auparavant, n'en présentaient pas une seule; et ces cellules ne nous ont jamais offert les caractères d'organes en voie de prolifération; nous n'avons jamais observé les traces d'une scission de ces globules ou d'un bourgeonnement; au contraire, nous avons souvent rencontré des cellules très-pâles, à peine indiquées par des microzymas agglomérés en forme de sphère et immobiles; on en voyait d'autres à côté, un peu plus nettement délimitées, plus loin, de vrais leucocytes; l'observation a été assez souvent répétée pour que nous n'hésitions pas à voir, dans ces apparences diverses, les diverses phases du développement de ces cellules.

Des faits qui précèdent nous concluons :

A. Les globules du sang sont des agrégés de microzymas.

B. Ces microzymas peuvent évoluer en chapelets de grains, en bactéries, en bactéridies, etc., comme tous ceux que nous avons précédemment étudiés.

C. Ils se comportent comme des ferments.

D. Les microzymas des globules sanguins donnent naissance à des cellules semblables à des leucocytes et à d'autres cellules plus petites, se rapprochant davantage des globules. Ces microzymas sont donc capables, dans des milieux variés, d'engendrer des cellules; tout nous porte à croire que le globule du sang est, dans l'organisme, le résultat du travail de ces mêmes microzymas; nous reviendrons sur cet important sujet.

Nous ne saurions insister aujourd'hui sur les conséquences qui découlent de ces recherches, relativement à la respiration, qui n'est qu'un mode de la nutrition; l'activité des globules sanguins est expliquée par celle des microzymas qui les constituent; dans ce sens, la respiration n'est qu'un cas particulier de cette classe de phénomènes qu'on appelle *fermentation*.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide azotique;

Par M. Edme Bourgoin.

Dans un mémoire intitulé *De l'état naissant*, M. H. Sainte-Claire-Deville a examiné l'action du zinc sur l'acide azotique étendu. Ce savant incline à penser que la nature de l'acide azotique étendu d'eau ne peut être précisée dans l'état actuel de la science, et pour expliquer l'ensemble des phènomènes observés, il suppose l'existence d'un acide ayant pour formule

$$AzO^5H^2O^2.$$

Dans le cours de mes recherches électrolytiques, j'ai démontré qu'une semblable dissolution est un mélange des deux corps suivants : l'eau H^2O^2 et l'acide $AzO^5 2H^2O^2$.

Soumet-on ce mélange à l'action du courant électrique, l'eau n'est pas décomposée et le groupement $AzO^5 2H^2O^2$ subit seul l'action du courant :

$$AzO^5 2H^2O^2 = \underbrace{(AzO^5 + 2O^2)}_{\text{Pôle positif.}} + \underbrace{2H^2}_{\text{Pôle négatif.}}$$

L'acide se concentre régulièrement au pôle positif et il ne se dégage à ce pôle que de l'oxygène pendant toute la durée de l'expérience :

$$(AzO^5 + 2O^2) + 2H^2O^2 = AzO^5 2H^2O^2 + 2O^2.$$

Les réactions sont loin de présenter la même simplicité dans le compartiment négatif, le seul qui va nous occuper maintenant.

Trois corps se trouvent en présence dans ce compartiment : l'eau, l'acide $AzO^5 2H^2O^2$ et l'hydrogène mis en liberté par le courant. Or l'eau n'étant ici qu'un milieu neutre qui n'entre point en réaction, l'hydrogène et l'acide sont seuls en présence et l'on se trouve dans d'excellentes conditions pour étudier d'une manière précise l'action réciproque que ces deux corps peuvent exercer l'un sur l'autre. Voici les faits.

I. Lorsque l'on opère sur une dissolution très-étendue, privée d'air par ébullition et dans un appareil également purgé

d'air (1), il ne se dégage que de l'hydrogène pendant toute la durée de l'expérience. Voici en effet l'analyse de ce gaz :

Div. gaz.	31,1	57,5.
Oxygène ajouté.	26,4	
Après l'étincelle.	11	Dim. de V = 46,5.
— l'action du pyrogall. . . .	0,1	

Ainsi, dans ce cas particulier, l'hydrogène qui est mis directement en liberté par le courant, n'exerce aucune action sensible sur l'acide azotique; on constate du reste que le compartiment négatif ne renferme aucun des produits qui seront signalés plus loin.

Lorsque la dissolution est moins étendue, qu'elle répond par exemple à la formule

$$AzO^5 2H^2O^2 + 125\ Aq,$$

l'hydrogène, d'abord pur, accuse ensuite une petite quantité d'azote, et à la fin de l'expérience le compartiment négatif renferme des traces d'ammoniaque.

II. Avec la dissolution suivante,

$$AzO^5 2H^2O^2 + 38 Aq,$$

on ne recueille tout d'abord au début que de l'hydrogène, comme dans le cas précédent; puis ce gaz contient de l'azote dont la proportion augmente peu à peu, atteint un maximum, puis disparaît finalement, comme l'indique le tableau suivant :

$$AzO^5 2H^2O^2 + 38\ Aq.$$

GAZ RECUEILLIS.	1er GAZ.	12h	24h	30h	40h	48h	52h	60h
Hydrogène	100	89,8	81,4	88,3	95,5	96,8	98,2	100
Azote.	»	10,2	15,6	11,7	4,5	3,2	1,8	»

Afin de rechercher la présence du protoxyde d'azote qui aurait

(1) Dans toutes les expériences qui vont suivre, chaque compartiment contenait 30cc de liquide. Pour l'appareil employé, voir ce Recueil, t. VIII, p. 81, 4e série.

pu, en raison de sa solubilité, rester en dissolution, l'appareil, après 24 heures, a été entouré d'un manchon contenant de l'eau à 30 degrés; le gaz, recueilli sur le mercure, a été analysé en prenant soin d'effectuer la combustion en deux temps, d'abord avec une quantité insuffisante d'oxygène, puis en présence d'un excès de ce gaz. Dans ce cas particulier, le résultat a été négatif.

III. Lorsque la dissolution est plus concentrée que les précédentes, lorsqu'elle ne contient plus que 15 équivalents d'eau par exemple et qu'elle répond par suite à la formule,

$$AzO^5 2H^2O^2 + 15 \text{ Aq},$$

On observe un phénomène remarquable: tandis que le dégagement de gaz est toujours très-vif dans le compartiment positif, il est au contraire nul au début dans le compartiment négatif : tout l'hydrogène mis en liberté par le courant réagit sur l'acide et les produits de la réaction restent dissous, la dissolution négative prend une coloration bleue très-accusée, puis on recueille de l'hydrogène mélangé à une petite quantité d'azote. Après quelques heures un nouveau gaz apparaît, augmente peu à peu, remplace bientôt complétement l'hydrogène et finit par disparaître à son tour, comme on peut le voir ci-après.

$$AzO^5 2H^2O^2 + 15 \text{Aq}.$$

GAZ RECUEILLIS.	1er GAZ.	12h	15h	20h	30h	48h	50h
Hydrogène....	98,96	92,5	»	69,1	83,1	98,6	100
Azote......	1,04	3,5	1,4	3,2	10,1	1,4	»
Deutoxyde d'azot.	»	4	98,6	27,5	6,8	»	»

A la fin de l'expérience, le liquide négatif renferme beaucoup d'ammoniaque. Il possède en outre tous les caractères de l'acide azoteux en dissolution dans l'eau; en effet, il réduit immédiatement l'hydrogène sulfuré avec dépôt de soufre, décolore de grandes quantités de permanganate de potasse, réduit le chlorure d'or; neutralisé par un alcali, il colore en noir le sulfate de protoxyde de fer et dégage des vapeurs rutilantes par

l'addition de l'acide sulfurique étendu. L'acide azoteux, ainsi que l'a fort bien remarqué récemment M. Frémy, peut donc non-seulement prendre naissance, mais encore subsister au sein d'une dissolution aqueuse. J'ajoute que ce liquide conserve ces propriétés pendant plusieurs jours.

IV. Lorsque l'on opère sur l'acide $AzO^5 2H^2O^2$, le dégagement gazeux, nul au début, comme dans le cas précédent, devient bientôt extrêmement rapide et l'on recueille alors un gaz entièrement absorbable par le sulfate de protoxyde de fer : c'est du deutoxyde d'azote pur. L'hydrogène apparaît à son tour et finit par dominer complétement.

Lorsque le deutoxyde n'existe plus qu'en petite quantité dans le mélange gazeux, au lieu de l'absorber par le sulfate de fer, ce qui donne dans ce cas particulier un dosage peu exact, il est préférable d'ajouter de l'oxygène, puis quelques gouttes de potasse caustique; on absorbe ensuite l'oxygène en excès au moyen de l'acide pyrogallique. Voici un exemple de ce genre d'analyse :

1° Div. gaz.	99,5	AzO^2 = 4,9.
Après l'action des réactifs.	94,6	
2° Gaz (moins AzO^2).	65	120.
Oxygène ajouté.	55	
Après l'étincelle.	30,5	Dim. de V = 89,5.
— le pyrogall.	5,1	

D'où l'on déduit ;

Deutoxyde d'azote.	4,9
Azote.	7,4
Hydrogène	87,7

Voici le résultat général de ces nouvelles analyses :

$AzO^5 2H^2O^2$.

GAZ RECUEILLIS.	6^h A 48^h.	48^h A 60^h.	64^h	72^h	80^h	92^h	96^h
Hydrogène.	»	14,7	87,7	94	98,2	100	100
Azote.	»	4,5	7,4	6	1,8	»	»
Deutoxyde d'azote.	100	80,8	4,9	»	»	»	»

En résumé, dans les expériences que je viens de décrire, l'acide azoteux, le deutoxyde d'azote, l'azote et l'ammoniaque résultent de l'action réductrice exercée par l'hydrogène sur l'acide $AzO^5 2H^2O^2$. On a par exemple pour l'acide azoteux :

$$AzO^5 2H^2O^2 + H^2 = AzO^3 + 3H^2O^2.$$

La réduction est d'autant plus énergique que l'acide est plus concentré, et alors il se forme une quantité considérable d'ammoniaque.

EXTRAIT DES ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Sur l'évaporation de l'eau et la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles des végétaux ;

Par M. P. P. Dehérain.

Occupé depuis plusieurs années, à l'École de Grignon, de recherches sur les métamorphoses et les migrations des principes immédiats dans les végétaux herbacés, M. Dehérain s'est trouvé entraîné à étudier l'évaporation de l'eau par les feuilles et à rechercher les influences sous lesquelles elle se produit.

Dans une première expérience, l'auteur a constaté que l'évaporation de l'eau par les feuilles des plantes se continue aussi bien dans une atmosphère saturée qu'à l'air libre.

Une feuille de blé adhérente à sa tige a été fixée par un bouchon fendu dans un tube de verre préalablement pesé et l'appareil a été placé au soleil à une heure; à une heure et demie il y avait dans le tube $0^{gr}141$ d'eau condensée; l'expérience ayant été suspendue pendant une demi-heure, le tube fut replacé au soleil à deux heures; à 2 heures et demie le poids de l'eau condensée s'était augmenté de $0^{gr}130$; l'expérience recommencée à trois heures donna une nouvelle augmentation d'eau représentée par $0^{gr}121$, la quantité d'eau émise par la feuille est donc restée sensiblement constante malgré la présence dans le tube d'une proportion croissante d'eau. Dans une se-

conde expérience, M. Dehérain a recherché à quel agent il fallait attribuer le maximum d'évaporation de l'eau.

Un tube renfermant une feuille de blé du poids de 0 gr. 171 ayant été entouré d'un manchon en verre, on fit traverser ce manchon par un courant d'eau froide et on porta l'appareil au soleil. Au bout d'une heure la feuille avait fourni 0 gr. 168 d'eau c'est-à-dire sensiblement son poids. La même expérience ayant été reproduite avec un manchon recouvert de papier noir, la proportion d'eau dégagée se réduisit à 0 gr. 001.

Les observations précédentes ayant établi que la lumière exerce sur l'évaporation de l'eau par les feuilles une influence remarquable, l'auteur considérant que la lumière est aussi l'agent qui détermine la décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des végétaux a été naturellement conduit à rechercher s'il n'existerait pas entre ces deux fonctions des feuilles, évaporation de l'eau et décomposition de l'acide carbonique, une liaison étroite.

Cette recherche a été pour M. Dehérain le point de départ d'une nouvelle série d'expériences dont nous devons nous borner à signaler ici les conséquences suivantes :

1° Il existe une liaison occulte entre les phénomènes de l'évaporation de l'eau et de la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles, les rayons lumineux qui déterminent la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles étant aussi ceux qui déterminent l'évaporation par ces organes.

2° Les rayons lumineux ne sont pas tous également efficaces pour déterminer la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles; à intensité égale, les rayons jaunes et rouges agissent plus favorablement que les rayons bleus et verts, et à ce point de vue la relation déjà constatée entre l'évaporation et la décomposition se maintient.

En résumé, la décomposition de l'acide carbonique et l'évaporation de l'eau par les feuilles se produisent dans les mêmes circonstances ; elles sont déterminées l'une et l'autre par la lumière et les rayons qui déterminent l'un des phénomènes, favorisent également l'autre comme s'il existait entre ces deux fonctions des végétaux, une liaison qui avait jusqu'à présent échappé à l'attention des physiologistes.

Sur la forme clinorhombique de l'oxyde rouge de mercure;
par M. Descloizeaux.

L'oxyde rouge de mercure, HgO, constitue une poudre plus ou moins cristalline, suivant la méthode par laquelle il a été préparé; mais jusqu'ici on a ignoré la forme qu'il affecte. C'est à l'état de précipité *per se*, c'est-à-dire lorsqu'il est obtenu par la calcination du mercure au contact de l'air, suivant la méthode des anciens chimistes, qu'il paraît fournir les cristaux les mieux caractérisés, aussi est-ce en étudiant ce produit que M. Descloizeaux est parvenu à déterminer sa forme cristalline.

Ayant conservé, dans le matras même ou il avait été préparé par mon père, une certaine quantité de précipité *per se*, j'ai été assez heureux pour pouvoir fournir à M. Descloizeaux la matière de ses expériences et à l'aide de la loupe et du microscope il est parvenu à en extraire quelques cristaux de forme déterminable. Les plus petits de ces cristaux sont des lamelles à six ou huit pans, transparentes, d'un jaune orangé, agissant fortement sur la lumière polarisée; les autres, plus épais, et d'un rouge brique, transparents seulement par places, résultent de groupements plus ou moins réguliers; leurs faces, quoique miroitantes, portent des cannelures parallèles à leurs intersections mutuelles, et par suite, offrent les trémies que l'on rencontre habituellement sur les cristaux formés par sublimation.

M. Descloiseaux, dans la note qu'il a publiée dans les *Annales de chimie*, a représenté par une projection le cristal le plus complet qu'il ait pu isoler, et a fait connaître toutes les mesures de ses angles.

Il a déduit de ces études cette conclusion que l'oxyde rouge de mercure présente la forme clinorhombique, et que, parmi les oxydes métalliques naturels ou artificiels décrits jusqu'à ce jour, la mélaconise de Cornwal, CuO, est le seul avec lui qui, d'après M. Maskelyne, appartienne à ce système.

F. Boudet.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Solution phéniquée désinfectante.

Acide phénique cristallisé........	12 grammes.
Eau distillée	1000 —

Cette liqueur est mise gratuitement à la disposition des familles par l'administration de la ville de Paris, pour lotionner les sujets morts de la variole.

Jusqu'ici on avait employé le chlorure de chaux. Ce désinfectant présentait des inconvénients, entre autres celui de rendre à peu près impossible le séjour dans la chambre, des personnes préposées à la garde du corps.

La solution phénique, dans les proportions indiquées ci-dessus, et employée comme nous venons de le dire, présente les avantages du chlorure de chaux sans avoir aucun de ses inconvénients.

Chloroformé de camphre pour camphrer les vésicatoires.

Chloroforme................	20 grammes.
Camphre	40 —

On fait dissoudre et l'on conserve pour l'usage.

Il suffit d'arroser la surface du vésicatoire avec quelques gouttes de cette solution; le chloroforme se volatilise très-rapidement, et il reste à la surface du vésicatoire une couche de camphre lisse et uniforme.

Cette formule est due à Deschamps, d'Avallon, qui, dans le camphrage des vésicatoires, substituait le chloroforme à l'éther; ce véhicule est en effet bien préférable.

Liqueur de Villate modifiée par M. Nélaton.

Acide acétique.............	100 grammes.
Sulfate de cuivre............	10 —
Sulfate de zinc	10 —
Acétate de plomb............	5 —

On fait dissoudre. — Il se produit un précipité considérable, qu'il faut mélanger par agitation avec la partie liquide avant d'employer la liqueur.

On sait que cette liqueur est recommandée en injection dans les trajets fistuleux, pour combattre la carie des os.

Collyre d'atropine; par M. Sichel.

Sulfate neutre d'atropine	0gr,01
Eau distillée	10gr,00
Glycérine pure	5gr,00

On commence par une instillation par jour, et l'on augmente peu à peu la fréquence des instillations chez les personnes dont les paupières sont facilement irritées par la solution d'atropine dans l'eau distillée pure. Après chaque instillation, on bassine pendant dix minutes les yeux fermés avec de l'eau froide.

Glycéré au tannin contre les gerçures du mamelon.

Acide tannique	5 grammes.
Glycérine pure	5 —

On fait dissoudre. — Ce glycéré sera appliqué à l'aide d'un pinceau, sur les gerçures du mamelon, chaque fois que l'enfant aura teté. On l'emploiera aussi avec succès contre les engelures.

Collodion morphiné; par M. Caminiti.

Collodion élastique	30 grammes.
Chlorhydrate de morphine	1 —

On mêle. — On applique le collodion, à l'aide d'un pinceau, sur les régions qui sont le siége de névralgies. — Si la douleur névralgique revient périodiquement, on administre en outre des doses plus ou moins élevées de sulfate ou de valérianate de quinine. (*Union médicale.*)

T. G.

La Société de Pharmacie de la Grande-Bretagne.

Par M. J. Léon Soubeiran.

La Société de Pharmacie de la Grande-Bretagne a été fondée, en 1841, dans le but d'organiser un système uniforme d'éducation professionnelle, et de donner un mutuel appui aux *chemists* et *druggists*; elle se proposait aussi de créer, au moyen de souscriptions volontaires, un fonds de secours pour les confrères nécessiteux, leurs veuves et leurs orphelins. Constituée d'abord par les Pharmaciens de Londres et des principales villes de la province, qui voulurent bien coopérer à son œuvre, la Société imposa, dès les premiers temps de son existence, comme condition essentielle des admissions ultérieures, l'obligation de subir un examen et dut à cette exigence l'importance qu'elle acquit tout d'abord.

En 1843, une charte royale lui donna une existence légale et une loi fut promulguée pour obliger dorénavant toute personne qui voudrait embrasser la profession, à subir préalablement un examen témoignant de sa capacité : (des facilités pour l'obtention du titre doivent être exceptionnellement accordées aux personnes qui témoignent d'avoir consacré leurs études avant la promulgation de la loi). L'examen devait rouler sur la chimie, la pharmacie, la matière médicale, la botanique, et de plus les candidats devaient subir des épreuves pratiques de chimie et de pharmacie, pouvoir reconnaître les médicaments et leur état de pureté, les poisons, leurs réactifs et leurs antidotes et enfin avoir une connaissance suffisante des formules de prescription.

En 1852, un acte parlementaire confirma les dispositions de l'acte de 1843, défendit la prise de titre à toute personne non examinée, et ordonna l'ouverture d'un registre où chaque praticien devait être inscrit avec son grade. Mais ce ne fut qu'en 1868 que ces mesures furent complétées par un nouvel acte, qui défendit à toute personne n'ayant pas acquis les titres nécessaires, de vendre les poisons et de faire des préparations pharmaceutiques. Le conseil de la Société de Pharmacie

n'avait pas attendu cette époque pour suivre avec persistance son programme de concours aux progrès de l'éducation professionnelle, mais, convaincu que, tôt ou tard, la législation serait perfectionnée et répondrait mieux aux exigences de la situation, il persévéra dans la voie qu'il s'était tracée et put démontrer que, sous l'influence de la loi de 1852, il s'était formé un corps d'hommes capables, et seuls capables, de répondre aux exigences de la loi sur la vente des poisons. Sans vouloir porter, en quoi que ce soit, atteinte aux droits acquis des Pharmaciens et *druggists*, déjà dans l'exercice de leur profession et non ralliés encore à la Société, il les inscrivit sur le registre, en 1868 comme auparavant, sans qu'ils eussent satisfait à l'obligation de l'examen.

La Société de Pharmacie de la Grande-Bretagne se compose : 1° de *membres*, en faisant partie avant 1852 ou ayant passé l'examen *major*, ce sont les *Pharmaceutical Chemists*, ou bien ayant passé, avant le 20 août 1848, l'examen *minor*, qui leur donne le grade de *Chemists and Druggists*;

2° Les *associés*, *Chemists and Druggists*, qui ont subi l'examen *minor* ou l'examen *modifié* spécial aux élèves qui étaient entrés dans la profession avant l'acte de 1868;

3° Les *apprentis inscrits*, qui doivent avoir passé un examen *préliminaire*, constatant une connaissance suffisante de l'anglais, du latin et de l'arithmétique.

En outre, il existe des membres *honoraires* et *correspondants* auxquels le conseil décerne ce titre pour reconnaître des travaux importants dans les diverses sciences qui se rattachent à la pharmacie.

Pour faciliter l'œuvre qu'elle a entreprise, la Société de Pharmacie a créé une bibliothèque, riche aujourd'hui de 4,000 volumes et dont l'accès est ouvert tous les jours aux membres et aux élèves. 2° un musée (1) des objets les plus essen-

---

(1) Le musée qui renferme aujourd'hui une importante collection d'objets intéressants de chimie, de matière médicale et de pharmacie, est exclusivement destiné à servir aux démonstrations des cours, et renferme une collection qui est mise entièrement à la disposition des élèves, qui peuvent en manier les échantillons pour leurs études.

tiels pour l'étude et qui est remarquable par l'ordre parfait de son arrangement; 3° des leçons qui donnent aux élèves toutes les connaissances nécessaires pour leur profession (1) et dont les Thomson, Fownes et Pereira ont été chargés d'abord ; aujourd'hui les professeurs sont MM. Redwood, Bentley et Attfield, dont les noms seuls sont un témoignage d'excellence ; 4° un laboratoire de chimie (2) sous la direction de M. J. Attfield, assisté de MM. Tilden et Moss.

En vue de stimuler le zèle des élèves, plusieurs prix sont décernés chaque année aux jeunes gens qui se sont le plus distingués dans leurs examens. Un concours, consistant en une épreuve écrite sur la pharmacie et la lecture des prescriptions, et donnant droit à un prix de livres, d'une valeur de 50 francs, est ouvert entre les associés qui ont montré le plus de connaissances dans leurs examens. Les *Pharmaceutical chemists*, inscrits sur le tableau d'honneur par le jury d'examen, peuvent concourir pour la médaille Pereira à la fin de l'année scolaire et ont à subir une épreuve écrite sur la botanique, la matière médicale et la chimie. Deux bourses annuelles de 750 francs, fondées sur le legs de Jacob Bell (3), l'un pour les *Pharmaceutical chemists*, qui ont subi leur examen avant vingt-quatre ans,

(1) Les cours, qu'il n'est pas obligatoire aux candidats de suivre, ont été créés en vue de rendre plus facile aux élèves la connaissance des diverses sciences qu'ils doivent étudier pour subir leurs examens.

(2) Le laboratoire de chimie, établi d'abord dans le sous-sol du bâtiment de la Société, 17 Bloomsbury square, ayant été trouvé trop restreint et offrant certains inconvénients, est aujourd'hui installé sous les combles, et présente des places séparées pour soixante-dix jeunes gens, qui peuvent y venir, à leur gré, chaque jour du matin au soir ou pendant un certain nombre d'heures chaque semaine. L'organisation de ce laboratoire, abondamment pourvu de gaz, de hottes d'échappement pour les émanations, etc., permet à chaque élève d'y poursuivre aisément ses recherches, sous la direction du professeur Attfield et de ses assistants.

(3) Il est impossible de parler de la Société de pharmacie de la Grande-Bretagne, sans rappeler le nom de Jacob Bell, qui, après avoir concouru activement à sa formation et lui avoir continué son concours le plus actif durant toute sa vie, lui a laissé un témoignage éclatant de sa sympathie, par un legs de 50,000 francs destinés à servir à augmenter l'influence de la Société sur le développement de la profession, et dont une partie a été consacrée à la fondation de deux bourses, sous le nom du généreux donateur.

l'autre pour les associés, apprentis et étudiants de moins de vingt et un ans, sont l'objet d'un concours oral et écrit sur les Commentaires de César, l'arithmétique, l'histoire d'Angleterre, la géographie, la botanique, la chimie et la matière médicale; le conseil accorde en outre à chacun des lauréats l'entière gratuité du laboratoire pendant une année. En vue d'encourager l'étude de la botanique, la Société décerne en outre une médaille d'argent et une médaille de bronze avec deux herbiers plus complets de la flore d'Angleterre, recueillis dans l'espace d'une année, étiquetés et classés d'après Babington ou Hooker et Arnott par des associés, apprentis ou élèves âgés de moins de vingt-deux ans.

La Société fait subir les examens nécessaires pour l'obtention des divers grades, sans prendre souci du lieu et des moyens par lesquels les candidats ont acquis les connaissances requises, et considère son école seulement comme un moyen de plus donné aux jeunes gens de s'instruire dans les diverses sciences se rapportant à leur art.

Les sujets d'examen pour pouvoir obtenir le titre de *Chemist and Druggist* sont, après que l'examen preliminaire a été subi : 1° lecture de prescriptions autographes, leur traduction en anglais, et l'indication des divers modes d'usage; 2° Peser, mesurer et composer les médicaments, écrire nettement et lisiblement les instructions pour l'emploi, signaler les doses inusitées, et enfin empaqueter avec soin; 3° reconnaître des préparations pharmaceutiques, qui ne sont pas d'une nature chimique définie, telles qu'extraits, teintures, poudres simples et composées, en décrire la composition, et indiquer la proportion des ingrédients actifs; donner preuve de la connaissance du système métrique des poids et mesures; 4° reconnaître des spécimens de racines, écorces, feuilles, fruits, résines, gommes, substances animales, etc., usitées en médecine, en donner les noms scientifiques, en indiquer les familles, les origines géographiques et botaniques, les préparations officinales dans lesquelles ils entrent et indiquer l'état de pureté et d'altération des échantillons; 5° reconnaître les plus importantes plantes médicinales indigènes, connaître d'une manière générale la structure élémentaire des plantes et de leurs organes, et en particulier de la

fleur; 6° reconnaître les acides, oxydes, sels et autres corps chimiques définis de la Pharmacopée, en décrire les procédés de fabrication, la composition, et indiquer les réactions de leur fabrication et de leurs mélanges.

Pour l'examen *major*, qui permet d'obtenir le titre de *Pharmaceutical chemist*, il faut avoir subi l'examen *minor;* le candidat doit : 1° traduire en bon latin des ordonnances écrites en anglais, en reconnaître les erreurs et indiquer les doses anormales; 2° savoir la force des solutions simples usitées en médecine, connaître les meilleurs excipients et méthodes de manipulation pour faire des émulsions ou des pilules, et faire connaître les modifications que peuvent offrir les préparations; 3° faire connaître les procédés indiqués par la Pharmacopée pour préparer les substances de nature chimique non définie, et ceux qui ont été proposés par les meilleurs auteurs; 4° en matière médicale, reconnaître la qualité des substances, savoir l'estimer, et donner la distinction des drogues pures de celles qui sont falsifiées : connaître les principes actifs, leur mode de séparation et les meilleurs procédés d'en reconnaître la pureté; 5° avoir une connaissance approfondie de l'organographie et de la physiologie végétale, connaître la classification de Linné et de De Candolle, donner par écrit les caractères des principales familles, dont il devra reconnaître des spécimens; 6° connaître les lois des combinaisons chimiques, la nature et les propriétés des corps et de leurs composés, généralement usités en médecine et dans les arts; déterminer pratiquement les constituants des sels, la pureté des corps, la valeur volumétrique des préparations pharmaceutiques : indiquer le meilleur traitement en cas d'urgence dans les empoisonnements, et les moyens de constater leur présence dans les organes après la mort : prouver une connaissance générale des propriétés de la lumière, de la chaleur, de l'électricité et du magnétisme.

Chaque examinateur inscrit sur une feuille spéciale un nombre de points dont le maximum est déterminé pour chaque partie. Pour être admis, le candidat doit avoir réuni plus de la moitié du nombre total, et en outre n'avoir, dans aucune des parties, obtenu moins du quart du nombre de points exigé, car, dans ce cas, il est nécessairement remis.

Culture du Jalap en Angleterre et en Irlande. — En 1866, M. D. Hanbury planta à Clapham, près Londres, un pied d'*exogonium purga*, qui, après avoir passé tout l'hiver en terre, fleurit vers le mois de novembre 1867 et fournit plusieurs tubercules, six gros et vingt-quatre petits. La culture, continuée depuis, n'a pas donné de floraison pour 1868, malgré l'élévation de la température : en 1869 la plante ayant été placée dans les conditions les plus favorables, à l'abri d'un mur, donna de nouvelles fleurs en novembre.

M. W. G. Smith ayant eu à sa disposition des pieds d'*exogonium*, cultivés depuis quelques années au Jardin botanique de Trinity College à Dublin, en a obtenu de 9,2 à 11,97 de résine, ce qui vient à l'appui de l'opinion que cette plante pourrait être cultivée avec avantage en Irlande, bien que les tubercules produits n'atteignent que des dimensions médiocres, du volume d'une noisette à celui d'une noix. (On a cependant recueilli en 1868 un tubercule qui, sec, pesait douze onces, ce qui a peut-être tenu à la chaleur exceptionnelle de cette année.) Une analyse des tubercules, obtenus l'année dernière, a donné 9,49 pour 100 de résine, et on a pu obtenir l'effet cathartique en 3 à 7 heures, avec 20 à 25 grains de racine pulvérisée.

Il résulte des observations de M. Bain, du jardin botanique de Trinity collége, que le jalap y pousse très-bien depuis plusieurs années et fleurit abondamment à chaque automne dans un terrain sablonneux et très-fumé : les plants sont cultivés au pied d'un mur et à une exposition chaude, condition qui paraît préférable à la culture sans abri. On a reconnu aussi l'avantage de faire grimper les rameaux le long de tuteurs, bien que la floraison se fasse également, quand le jalap rampe à terre. Il est nécessaire de transplanter tous les deux ans les pieds de jalap, ou tout au moins de renouveler la terre autour; les tubercules doivent être enterrés assez profondément, et l'hiver il est prudent de les protéger par un paillis contre le froid.

Notons que des essais de culture du jalap ont été faits dans le midi de la France par MM. Durieu de Maisonneuve, E. Planchon et G. Thuret, mais ils ne paraissent pas avoir été couronnés de succès.

Divers essais de culture ont été aussi tentés dans les colonies anglaises à Ootocamund et à la Jamaïque, où le jalap paraît devoir prospérer.

(*Pharmac. journ. and transact.*, t. XI, p. 842, 1870.)

J. L. S.

L'asphyxie par le charbon; par M. CLAUDE BERNARD (1).

M. Claude Bernard, après avoir fait connaître les effets de l'acide carbonique sur l'économie animale, poursuit ainsi :

En résumé, voici ce que les faits établissent :

1° L'acide carbonique peut être injecté impunément, à forte proportion, dans le tissu cellulaire et dans le sang ;

2° L'acide carbonique est cependant nuisible à la respiration s'il existe en certaine quantité dans l'air. Quand la proportion de ce gaz s'élève dans l'atmosphère environ à 10 p. 100, la respiration d'un mammifère ordinaire y devient impossible.

Il faut maintenant expliquer par quel mécanisme l'acide carbonique peut gêner la respiration, et voir si, à ce point de vue, il ne pourrait pas intervenir dans l'asphyxie par le charbon.

Nous savons que lorsque l'acide carbonique est introduit sous la peau ou dans les veines, il ne produit pas d'accident parce qu'il se dissout dans le liquide sanguin et est emporté dans le ventricule droit du cœur, et de là, arrive au poumon qui l'élimine ; et, en effet, il ne faut pas oublier que ce gaz existe normalement dans le sang, et qu'il s'en va par la surface pulmonaire. Dans les cas précédents, si l'on analyse l'air expiré par les animaux ayant ainsi absorbé de grandes quantités d'acide carbonique, on trouve que cet air en contient plus que normalement.

Il faut conclure de ce qui précède que les substances toxiques ou autres qui ne peuvent agir sur nos organes que par l'intermédiaire du sang artériel, lorsqu'elles sont capables d'être entièrement éliminées par les poumons, ne sont pas vénéneuses.

---

(1) Revue des cours scientifiques.

L'hydrogène sulfuré, par exemple, gaz très-toxique, lorsqu'il est introduit directement dans les poumons par les voies respiratoires, cesse de l'être s'il est injecté sous la peau : car, dans ce cas, il est rejeté par la respiration, ce dont il est facile de se convaincre en mettant un papier imbibé d'acétate de plomb sur le trajet des gaz expirés. Toutefois, si l'on injectait une trop forte proportion d'hydrogène sulfuré, l'animal pourrait être tué, parce que tout le gaz ne pouvant pas s'éliminer par la surface pulmonaire, la partie non éliminée passant dans le système artériel empoisonnerait l'animal.

Maintenant pourquoi les animaux meurent-ils lorsqu'ils respirent l'acide carbonique par les deux poumons à la fois, et ne sont-ils pas affectés lorsqu'un seul de leurs poumons en absorbe des quantités considérables. Cette expérience me semble de nature à faire écarter l'idée que ce gaz serait doué de propriétés toxiques, pour faire admettre qu'il exerce dans l'échange des gaz respiratoires une action purement mécanique qui trouble l'exercice de la fonction.

En effet, dans la respiration normale, pour qu'il y ait échange possible entre l'oxygène de l'air et l'acide carbonique contenu dans le sang, échange indispensable à l'entretien de la vie, il faut nécessairement que ces gaz soient inégalement répandus dans les deux atmosphères en présence, c'est à dire dans le sang et dans l'air atmosphérique.

S'il en est autrement, tout échange devient impossible et la respiration doit évidemment cesser à ce point de vue : tel serait le rôle de l'acide carbonique lorsqu'il existe en quantité notable dans l'air atmosphérique, d'empêcher tout échange et d'arrêter les phénomènes essentiels de la respiration, c'est-à-dire l'entrée de l'oxygène dans le sang et la sortie de l'acide carbonique du sang. Ce n'est certainement pas par défaut d'oxygène que la mort arrive, car un animal meurt aussitôt dans un mélange de 50 p. 100 d'oxygène et d'acide carbonique.

C'est pourquoi l'action de l'acide carbonique, lorsqu'il est respiré par un seul poumon, n'est pas toxique, l'animal pouvant absorber l'oxygène par l'autre surface pulmonaire.

En résumé, d'après toutes ces raisons, je crois que l'acide

carbonique n'exerce pas un effet réellement toxique sur l'économie : son action me paraît être de nature purement physique en empêchant l'absorption de l'oxygène. Néanmoins, à ce titre, l'acide carbonique peut intervenir, dans une certaine mesure, dans les phénomènes de l'asphyxie, mais il nous sera toujours possible de nous en rendre compte et de voir la part qu'on pourra lui attribuer, puisque nous savons qu'elle ne peut se manifester qu'à une dose déterminée.

M. Félix Leblanc a examiné dans un travail sur lequel nous reviendrons la composition de l'air sortant d'une fournaise contenant du charbon en ignition. Voici les résultats de cette analyse :

Oxygène	=	19,79
Azote	=	75,02
Acide carbonique	=	4,61
Oxyde de carbone	=	0,54
Hydrogène carboné	=	0,04
		100

L'acide carbonique étant éliminé, il ne nous reste donc, d'après l'analyse ci-jointe, que l'oxyde de carbone et l'hydrogène carboné comme gaz toxiques : je vais vous montrer que ce dernier gaz n'est pas à proprement parler un gaz toxique.

L'hydrogène carboné existe du reste, ainsi qu'on le voit, en très-petite quantité dans les gaz de combustion : mais en réalité ce n'est pas un gaz toxique, il est simplement irrespirable. Plongés dans une atmosphère de ce gaz, les animaux y meurent par suffocation et par privation d'air ou d'oxygène, mais ils ne sont pas empoisonnés. Voici par exemple un oiseau que nous plaçons sous cette cloche et nous faisons arriver un peu d'hydrogène carboné; l'animal ne paraît même pas en souffrir. L'hydrogène carboné n'est donc pas un gaz toxique, tandis qu'une quantité très-minime d'oxyde de carbone tue aussitôt.

L'oxyde de carbone est un gaz incolore, inodore, découvert par Priestley Il brûle avec une flamme bleue caractéristique. Comme l'acide carbonique, il est composé de carbone et d'oxygène, mais ces deux corps sont combinés en proportions différees.nt

C'est un des produits de la combustion du charbon : il se

forme toujours lorsque le courant d'air qui doit alimenter le foyer est insuffisant. L'acide carbonique formé primitivement se transforme en oxyde de carbone en traversant les charbons incandescents; si au contraire la quantité d'air fournie au foyer est considérable, la combustion du charbon est complète et l'on n'obtient plus que de l'acide carbonique comme produit final de la combustion.

M Félix Leblanc a montré dans ses expériences que l'oxyde de carbone était un gaz toxique et qu'il l'était même à de très-faibles doses. D'après ce chimiste, il suffirait de la présence de 1 millième de ce gaz dans l'air pour donner la mort. Or, dans l'analyse citée plus haut il en existe une quantité évidemment plus que suffisante pour déterminer l'asphyxie.

Nous allons maintenant faire quelques expériences comparatives avec ces deux gaz, oxyde de carbone et acide carbonique, en les employant isolément et à l'état de pureté, tels qu'on les prépare dans les laboratoires, afin de vous montrer qu'il est facile de distinguer ces deux genres d'asphyxie. Voici deux oiseaux que nous avons fait mourir, l'un par l'oxyde de carbone, et l'autre par l'acide carbonique : il est facile de constater que chez le premier la chair est rouge, le sang est rouge dans toutes les parties du corps; dans le second, au contraire, le sang est d'une couleur beaucoup plus foncée et noir.

Or, je vous ai déjà dit précédemment que Troja avait remarqué que le sang des animaux asphyxiés par la vapeur de charbon était parfois vermeil et rutilant, tandis que lui-même et d'autres auteurs ont avancé qu'il y avait des circonstances dans lesquelles le sang est au contraire noir ou d'une couleur foncée.

L'explication de ces divergences semblerait maintenant bien facile à donner. En effet, comme il peut arriver dans quelques cas que l'asphyxie soit produite à la fois par l'acide carbonique et par l'oxyde de carbone, on comprendrait que si l'acide carbonique domine, le sang sera noir, tandis que si l'oxyde de carbone agit exclusivement, le sang sera naturellement rouge, ainsi que vous venez de le constater dans l'expérience précédente; cependant des circonstances de température peuvent encore intervenir. En général, on peut dire que quand l'asphyxie

a lieu dans un milieu où la température est élevée et où l'acide carbonique augmente en même temps que l'oxygène diminue par défaut de renouvellement de l'air, le sang a plus de tendance à prendre une coloration noire, bien que l'asphyxie soit toujours principalement due à l'action toxique de l'oxyde de carbone.

Nous devons conclure de tout ce qui précède que, dans l'asphyxie par la vapeur du charbon, c'est à l'oxyde de carbone qu'il faut principalement attribuer la mort; bien que l'influence de l'acide carbonique, qui se produit dans ce cas, puisse aussi se faire ressentir secondairement et en quelque sorte accessoirement.

Vous vous rappelez que je vous ai dit qu'il était possible d'injecter de grandes quantités d'acide carbonique sous la peau ou dans le sang, sans occasionner la mort, parce qu'il est rapidement absorbé et rejeté par les poumons. Voyons s'il en est de même avec l'oxyde de carbone.

Nous avons injecté de l'oxyde de carbone sous la peau de divers lapins, les uns sont morts et les autres ont survécu. Nous avons vu que l'oxyde de carbone sous la peau n'est toxique qu'à forte dose; lorsqu'on injecte 2 litres de gaz, par exemple, l'animal meurt au bout de huit à dix heures et présente tous les caractères de la mort par l'oxyde de carbone; mais si l'on n'injecte qu'un litre ou qu'un demi-litre de gaz sous la peau, l'animal peut survivre et n'être pas empoisonné.

Je vous ai souvent parlé de l'élimination des substances par le poumon; je veux vous rendre témoins d'une expérience à ce sujet dont la démonstration est facile à donner dans un amphithéâtre. Je veux parler de la démonstration de l'élimination par les voies respiratoires de l'hydrogène sulfuré.

Il me reste cependant quelques explications à vous rappeler avant de répéter cette expérience. L'élimination pulmonaire des substances gazeuses introduites dans la circulation veineuse ne se fait jamais que dans une certaine mesure : jamais ces substances ne sont éliminées complétement par les poumons, si elles sont en trop grande quantité. — Ainsi, l'alcool ne s'élimine que partiellement : le restant passe dans le sang artériel et produit l'ivresse. L'ivresse n'est pas autre chose

que le résultat du contact de l'alcool absorbé avec les éléments des centres nerveux. Elle se produit quand l'alcool ingéré est en trop grande quantité, et d'un autre côté, elle n'arriverait jamais si l'alcool était toujours éliminé en totalité par le poumon. En résumé, les substances gazeuses ou volatiles peuvent donc être inoffensives et éliminées quand elles ne sont qu'en petite quantité dans l'économie : elles empoisonnent au contraire, si l'on dépasse une certaine limite. De sorte que nous pouvons ici encore vous rappeler un principe qu'il ne faut pas perdre de vue: c'est que dans l'expression des phénomènes physiologiques tout est relatif aux conditions dans lesquelles on agit, bien que les principes de ces phénomènes n'en soient pas moins absolus.

L'hydrogène sulfuré existe, comme vous le savez, dans un grand nombre d'eaux minérales que l'on peut boire impunément : ces eaux sont même prescrites dans certaines maladies. Si l'on attribue à ce gaz une certaine action sur les poumons, cela peut se comprendre physiologiquement, puisque c'est par cet organe que ce gaz est éliminé. Mais il existe cependant certaines eaux sulfureuses que l'on dit trop fortes; cela provient de ce qu'elles renferment une trop grande quantité d'hydrogène sulfuré pour que tout puisse être éliminé.

Je vais maintenant vous rendre témoins de l'expérience qui prouve que l'hydrogène sulfuré introduit dans l'économie est éliminé par les voies respiratoires.

Voici un lapin à qui nous allons injecter quelques gouttes d'une forte dissolution d'hydrogène sulfuré sous la peau du dos : si réellement ce gaz est éliminé par les poumons, nous devrons en reconnaître la présence dans les gaz expirés, et il nous sera facile de le constater en approchant du nez de cet animal un papier trempé dans une solution d'acétate de plomb : si ce papier noircit, évidemment l'animal exhale de l'hydrogène sulfuré; c'est en effet ce qui arrive : il n'y a donc plus de doute possible sur ce mode d'élimination des substances gazeuses. Mais nous allons maintenant faire une autre expérience et donner à cet animal une double dose d'hydrogène sulfuré en solution toujours dans le même endroit du corps, dans le tissu cellulaire sous-cutané; cette fois, la quantité en est trop con-

sidérable et l'animal meurt. L'élimination s'était faite cependant dans le second cas comme dans le premier, mais elle ne pouvait opérer entièrement l'expulsion du poison, et l'excès passé dans la circulation artérielle a occasionné la mort.

Ces deux expériences vous montrent donc bien, je le répète, tout le soin qu'il faut apporter aux expériences physiologiques : et, en effet, selon qu'on se met dans l'un ou l'autre de ces deux cas, le même gaz peut être toxique ou complétement inoffensif.

Passons maintenant à l'oxyde de carbone et répétons les mêmes expériences avec ce gaz. Il est beaucoup moins soluble que l'acide carbonique, il ne pénètre qu'en très-minime quantité à la fois dans la circulation. Cependant, quand on l'injecte en quantité suffisante sous la peau, il est toxique. En raisonnant d'après les autres gaz, il semblerait qu'il ne dût pas l'être, pouvant s'éliminer en totalité par les poumons. Mais nous verrons d'une part qu'il est très-difficile de constater de petites quantités d'oxyde de carbone dans l'air, et que d'autre part ce gaz constitue une exception relativement à son élimination.

Lorsque je vous montrerai plus tard comment ce gaz tue, ce sera le moment de revenir sur le point que je laisse maintenant en suspens.

En résumé, nous voici arrivés à pouvoir établir dès maintenant les faits suivants : il y a dans la vapeur de charbon plusieurs gaz, et le plus toxique d'entre eux est l'oxyde de carbone. Ce résultat nous a été fourni par l'analyse chimique. Il nous reste à étudier physiologiquement l'action toxique de ce gaz, sur lequel doivent se concentrer maintenant toutes nos recherches.

De nombreuses études ont été faites sur l'action de l'oxyde de carbone et sur ses propriétés toxiques. Sa propriété délétère était déjà connue au siècle dernier ; mais les expériences qui l'ont précisée sont toutes modernes En 1811, Nysten croit encore que l'oxyde de carbone agit sur le système nerveux. D'un autre côté cependant, il a remarqué que ce gaz injecté dans les veines ne se dissolvait pas, ce qui l'a conduit aussi à lui attribuer une action purement mécanique. Enfin, dans

d'autres expériences, il se contente de le considérer comme un gaz purement irrespirable.

C'est en 1842 que M. Félix Leblanc a fait ses premières recherches sur la viciation de l'air par la combustion du charbon. Le mémoire que ce chimiste a publié sur ce sujet est très-considérable et se rapporte à l'air vicié par beaucoup d'autres causes. Relativement à la vapeur de charbon, M. Leblanc a bien constaté que l'oxyde de carbone jouait le rôle toxique essentiel dans les asphyxies par la vapeur de charbon. Il a montré que 2 à 3 millièmes de ce gaz dans l'air suffiraient pour donner la mort à un chien, et qu'il ne fallait pas plus de 1 millième pour asphyxier un oiseau. Depuis ces expériences si concluantes, on a définitivement classé l'oxyde de carbone parmi les gaz toxiques; tout le monde s'est rangé à cette opinion, personne ne le conteste. Mais M. Leblanc est chimiste, et comme tel il s'est contenté d'exposer ses résultats chimiques, et il n'a nullement abordé la question physiologique de savoir comment l'oxyde de carbone pouvait produire la mort.

De quelle nature est l'action de l'oxyde de carbone? On a émis l'opinion, et je la retrouve encore dans un livre allemand publié récemment, que ce gaz doit être rangé parmi les poisons narcotiques. Mais en admettant que cela soit un poison narcotique, ce qui est d'ailleurs fort mal défini, cela n'explique nullement son mode d'action ni le rôle important qu'il joue dans l'asphyxie.

Dans un travail qu'il a publié en 1855, M. Chenot aborde cette question et cherche à donner une explication chimique de l'action de l'oxyde de carbone sur l'économie; il admet deux conséquences à l'action de ce gaz sur l'organisme une fois qu'il a pénétré dans le sang; il lui prend son oxygène et passe à l'état d'acide carbonique. La seconde conséquence est que cette oxydation de l'oxyde de carbone amène une élévation de température qu'il considère comme pouvant s'élever jusqu'à 6,000 calories dans le corps animal, ce qui amène naturellement une sorte d'inflammation de tous les organes et des tissus. Ces vues reposent sur des faits chimiques bien connus et dont l'auteur suppose la réalisation dans l'économie; mais elles sont purement théoriques et ne s'appuient sur aucune

expérience faite sur les animaux vivants. M. Chenot est métallurgiste, et il admet que l'oxyde de carbone joue dans le sang le rôle de corps réducteur comme dans la métallurgie.

Viennent enfin mes travaux propres sur ce même sujet. J'avais déjà remarqué, vers 1842, que les animanx asphyxiés par l'oxyde de carbone avaient le sang veineux rouge et identique avec le sang artériel. Je vous ai déjà annoncé précédemment que Troja avait déjà observé et signalé le même fait. D'un autre côté, le docteur Marye avait observé chez l'homme que dans les cas d'asphyxie par le charbon le sang veineux se montrait tout à fait vermeil et rutilant. Ce caractère, tiré de la couleur du sang, serait donc en résumé assez net et important pour faire reconnaître un cas d'asphyxie par la vapeur de charbon et surtout par l'oxyde de carbone, tout aussi bien chez l'homme que chez les animaux. Toutefois, nous savons que dans certaines asphyxies par la vapeur de charbon, quand des conditions complémentaires surviennent, ce caractère peut manquer.

(*La suite au prochain numéro.*

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 6 JUILLET 1870.

Présidence de M. Lefort.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

MM. Calvert de Manchester, et Gravelle de la Charité, assistent à la séance.

La Société reçoit des lettres de remercîment de MM. Collins, de Londres, Van Pelt d'Anvers, Olislaeger de Berchem, et Haxman de Rotterdam, récemment nommés membres correspondants.

La Société reçoit les ouvrages imprimés suivants : 1° Rapport sur l'acclimatation du saumon en Tasmanie, par M. L. Soubeiran; 2° Rapport sur l'ostréiculture à Arcachon et à Hayling en 1869, par M. L. Soubeiran; 3° Essai de culture du quinquina par M. Ch. Belanger; 4° le Compte rendu, pour 1870, de

l'Association française contre l'abus du tabac; 5° le Compte rendu d'un procès soutenu par la Société de pharmacie d'Anvers contre le sieur J. Lauwers pour exercice illégal de la pharmacie; 6° le Compte rendu des travaux de la Société médicale de Montpellier, par le Dr L. H. de Martin; 7° Histoire du sol de Toul, 17° note sur l'origine de l'espèce humaine, par M. Husson; 8° le Journal de pharmacie d'Anvers; 9° l'Écho médical et pharmaceutique belge; 10° le Progrès de la Marne, contenant un article nécrologique sur M. Leroux; 11° le Journal de chimie médicale; 12° le Journal de pharmacie et de chimie; 13° le Bulletin de la Société de pharmacie de Bruxelles; 14° *Pharmaceutical Journal and Transactions;* 15° *Jornal de pharmacia*, de Lisbonne; 16° *El Restaurador farmaceutico;* 17° *The Chemist and Druggist;* 18° l'Art dentaire; 19° divers papiers imprimés ou manuscrits provenant de la succession de M. Robinet, et envoyés par M. Robinet fils. M. l'archiviste est chargé de les examiner.

M. Bussy, revenant sur la proposition de M. Cap, demande que la Société fasse l'échange de son bulletin avec les diverses sociétés de pharmacie de France qui publient un compte rendu de leurs travaux. MM. Bussy, Mayet, Schaeuffèle et Desnoix sont chargés d'étudier cette proposition.

M. Bussy annonce que M. Adrian, récemment brûlé dans son laboratoire, est aujourd'hui dans un état des plus satisfaisants.

M. Mayet présente divers échantillons de matière médicale apportés de Chine en France par M. le marquis d'Hervé de Saint-Denis. M. Jeannel rappelle le travail étendu que M. Debeaux a publié sur ce sujet. La Société prie MM. Planchon, Soubeiran, Mayet et Jeannel de s'adjoindre M. Debeaux pour faire l'examen détaillé de cette collection.

M. Bussy présente de la part de M. Carles, préparateur à l'École de pharmacie de Paris, un mémoire concernant la dissociation que l'acide oxalique éprouve au sein de l'eau bouillante sous l'influence d'un courant de gaz (oxygène, hydrogène, acide carbonique). — Les produits de ce dédoublement sont l'acide carbonique et l'acide formique.

A propos de ce mémoire, M. Bourgoin rappelle que, dans

ses expériences sur l'électrolyse de l'acide oxalique, il n'a obtenu que de l'acide carbonique et de l'hydrogène, sans acide formique ni oxyde de carbone. Des essais récents ont montré à M. Bourgoin la réduction de l'acide iodique et la production de l'iode libre par l'hydrogène naissant que développe l'électrolyse.

M. Jungfleisch rappelle que M. Ladenburgh, ayant étudié à un autre point de vue la réduction de l'acide iodique par l'hydrogène des matières organiques, a constaté la formation de l'eau et de l'acide carbonique.

M. Calvert presente divers échantillons de ses produits phéniques : 1° de l'acide phénique pur, fusible à 41 degrés, presque inodore, bouillant à 182 degrés, tandis que l'acide de Laurent fond à 34 degrés; 2° de l'acide crésylique pur, non résinifiable à l'air; ce dernier acide uni à 80 p. 100 d'acide phénique pur forme l'acide phénique de Laurent. L'acide phénique français renferme ordinairement 30 p. 100 d'acide crésylique et quelques produits sulfureux. Ces deux acides phénique et crésylique sont employés en Angleterre comme désinfectants. L'acide phénique pur sert plus particulièrement dans la marine de guerre anglaise, soit comme désinfectant, soit comme fébrifuge, plus particulièrement pour prévenir les fièvres éruptives. M. Calvert l'a uni au savon dans la proportion de 20 p. 100; ce produit est transparent et d'un fort bel aspect. Divisé avec de la silice pulvérulente provenant de la décomposition du silicate d'alumine par l'acide sulfurique, l'acide phénique donne une poudre désinfectante d'un usage très-commode. M. Calvert indique sommairement le mode de préparation de l'acide phénique pur : il chauffe l'acide phénique de Laurent avec 15 p. 100 d'eau, le mélange refroidi à + 4 degrés dépose un hydrate d'acide phénique contenant 1 équivalent d'eau, en gros cristaux, qu'il est facile de dépouiller de l'acide crésylique et des produits odorants qui l'accompagnent, à l'aide d'une simple pression. A l'aide de l'acide sulfurique concentré il est facile d'obtenir de l'acide phénique anhydre.

M. Calvert rend compte de quelques observations qu'il a faites sur les pétroles du commerce, et sur le dégagement d'a-

zote pur qui résulte de l'action des hypochlorites sur les matières albuminoïdes à une température peu élevée.

M. Planchon met sous les yeux de la Société de nombreux dessins qui représentent avec une grande fidélité la structure anatomique des diverses drogues simples : il fait remarquer combien est grande la constance des caractères micrographiques généraux, soit dans les espèces d'un même genre, soit dans les variétés d'une même espèce. M. Planchon montre de remarquables applications de ce genre d'étude à la distinction des écorces connues sous le nom de *cannelles*, et les différences profondes qui existent entre les cannelles qui appartiennent à la famille des Laurinées et les autres écorces improprement désignées sous ce nom.

M. Lefranc lit la première partie d'un travail sur l'inuline et sur ses propriétés chimiques.

M. Duroy demande que la Société émette son opinion sur l'application des extraits fluides à la préparation de certains sirops. A la suite d'une discussion qui s'engage à ce sujet, la Société passe à l'ordre du jour.

M. Lebaigue lit un rapport sur la candidature de M. Petit au titre de membre résidant. Ce rapport est favorable, et la Société décide que l'élection aura lieu dans la prochaine séance.

M. L. Soubeiran lit également un rapport favorable aux candidatures de MM. V. Herran, Howard et Zaldivar, comme membres correspondants étrangers.

La séance est levée à cinq heures.

CHRONIQUE. — VARIÉTÉS.

Essai des savons; par M. F. Schulze (1). — L'analyse des savons peut être faite rapidement au moyen d'un procédé qui n'est autre chose que la contre-partie de la méthode hydrotimétrique. On opère de la manière suivante. La liqueur titrée est

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. III, p. 511.

une solution de 1 gr 6 de chaux et d'un peu de soude caustique dans une quantité d'eau suffisante pour former un litre. On pèse 5 gr. de savon que l'on dissout dans l'eau bouillante, puis la liqueur froide est amenée à un volume déterminé, 100 cent. cub. pour les savons mous, 200 cent. cub. pour les savons durs.

A 20 cent. cub. d'eau on ajoute 3 cent. cub. de la liqueur calcique titrée, puis on y verse peu à peu, à l'aide d'une burette graduée la solution de savon. Pendant les premiers instants, un savon calcaire se précipite et le mélange agité vivement ne produit pas de mousse persistante. En continuant peu à peu l'addition, il arrive un instant où la mousse persiste. On mesure alors le volume de la solution de savon ajouté : le savon essayé est d'autant plus pur que ce volume est plus petit. Si d'ailleurs on a fait préalablement un essai semblable avec un savon type, on peut apprécier assez exactement la valeur du savon analysé. E. J.

Nouvelle source d'acide citrique. — Le professeur O. Silvestri, de l'Université de Catane, a récemment découvert une grande quantité d'acide citrique dans le fruit du *cyphomandra betacea*, plante de la famille des solanées, qui se trouve çà et là dans les jardins de Sicile. Elle est originaire du Mexique, et s'est répandue au Pérou et dans d'autres parties de l'Amérique du Sud où on l'appelle *tomate de la Paz*. C'est une plante ligneuse qui atteint 4 mètres de hauteur. Ses fruits donnent à l'analyse de 1 à 1,5 p. 100 d'acide citrique pur. Cet acide qui, probablement, existe aussi dans notre tomate comestible, a été déjà découvert par Bertagnini dans la pomme de terre, et sera retrouvé sans doute dans toutes les plantes de la famille des solanées. (*Cosmos.*)

L'arbre à chandelles. — Cet arbre se trouve confiné dans la vallée de Chagres, dans l'isthme de Panama, et il a été découvert en 1866 et apporté en Angleterre par le docteur Siemann. « Quand on entre dans une forêt de ces arbres, dit-il, on se croirait dans la boutique d'un fabricant de chandelles. De toutes les tiges et des branches inférieures de ces arbres pendent de longs fruits cylindriques d'une couleur de cire jaune, qui ressemblent parfaitement à des chandelles, d'où est venue la dénomination populaire du « palo de velas » (arbre à chan-

delles). Le fruit a généralement de 2 à 3 pieds, et assez souvent 4 pieds de longueur, et environ 1 pouce de diamètre. L'arbre a des feuilles opposées bifoliées, et de grandes feuilles blanches qui, dans le lieu où il croît naturellement, se développent pendant toute l'année, mais qui sont en bien plus grande abondance dans la saison des pluies. On ne connaissait d'abord qu'une espèce de *parmentiera pendulus*, dont le fruit, appelé *quamxilotte*, est mangé par les Mexicains; mais celui de la *parmentiera cerifera* sert de nourriture aux nombreux troupeaux de moutons et de bœufs. » Le docteur Schomburgh croit qu'il y aurait peu de chances de succès à le faire venir en plein air, excepté dans l'humidité d'un climat tropical; mais dans les serres, où l'on a toutes les ressources nécessaires, il ne serait pas difficile de faire développer des plants de cet arbre.

(*Les Mondes.*)

Distilleries agricoles de betteraves. — Les divers appareils distillatoires à l'aide desquels on distille les alcools ont été successivement perfectionnés par Cellier-Blumenthal, Dérosne, MM. Dubrunfaut et Champonnois. Dans le système de M. Champonnois la distillerie agricole consiste à extraire de la betterave la totalité du sucre qu'elle contient, et à le convertir en alcool qui est vendu et exporté, tandis que la pulpe, contenant toutes les matières salines ou alimentaires, reste en entier dans la ferme et est employée à la nourriture des vaches, c'est-à-dire à être transformée en viande, en lait ou en engrais. Pour arriver à ce résultat, les vinasses, qui étaient rejetées autrefois, sont, au contraire, recueillies, puis remises, étendues d'eau, sur la pulpe nouvelle, et, ce qui est la base du système, elles y fixent la totalité de leurs matières salines ou organiques, de manière à ne pas modifier la composition des jus soumis à la fermentation. Il en résulte un mouvement régulier divisant les produits de la betterave en alcool livré au commerce, et en pulpe consommée dans la ferme. Pour opérer ainsi il a fallu changer complétement l'outillage. M. Champonnois a ainsi créé une industrie tout entière, depuis l'idée mère jusqu'aux détails d'opération et aux outils nécessaires pour la mettre en œuvre.

Avant les distilleries agricoles la betterave était cultivée sur 1,947 hectares, à présent elle occupe 21,405 hectares; les surfaces cultivées en froment ont augmenté de 5,764 hectares, produisant pour 5,032,000 francs de blé; on a entretenu et engraissé 65,700 têtes de gros bétail, en plus de ce qui existait auparavant. La quantité d'alcool produite s'élève à 294,000 hectolitres enrichissant l'agriculture de 14 millions et l'impôt de 29 millions. La Société d'encouragement a décerné à M. Champonnois le grand prix de 12,000 francs, fondé par M. d'Argenteuil, conformément aux conclusions d'un rapport de M. Houzé.

Le congrès saccharimétrique de Berlin, auquel ont pris part vingt-cinq chimistes attachés à l'industrie et au commerce des sucres a eu lieu sous la présidence du docteur Scheibler. Le but qui a été parfaitement atteint était d'établir des bases uniformes pour les dosages saccharimétriques, et de prendre des mesures garantissant la sûreté et la conformité des résultats. En outre, des commissions spéciales s'occuperont d'établir quelques points essentiels de la saccharimétrie optique. Ainsi une de ces commissions a mission d'établir exactement le pouvoir optique relatif de *différentes* plaques de quartz, par rapport à celui du sucre pur, de faire un examen des autres accessoires de la saccharimétrie optique et de préparer une certaine quantité de sucre pur normal. Les plaques de quartz, le sucre pur, etc., seront déposés dans le laboratoire central de l'association sucrière et serviront à contrôler exactement les instruments polarimétriques et à décider les questions de controverse qui pourraient être soulevées; enfin ces échantillons de sucre normal pourront être envoyés aux différents laboratoires sucriers. Les comptes rendus de cette commission seront publiés dans la *Zeitschritt*. (*Cosmos.*)

Moyen simple d'essayer la pureté du chocolat; par M. Reinsch. — On réduit en poudre une partie en poids de chocolat, et on le mêle à dix fois autant d'eau chaude; on fait bouillir le tout pendant une minute, on laisse refroidir et on le verse sur un filtre en papier. Lorsque le chocolat n'a pas été falsifié par de la fécule, de la farine de froment ou par quelque autre matière amy[illegible]ée, le liquide n'est pas épais et filtre

facilement; après son passage, il reste clair, agréable au goût et coloré en brun légèrement rougeâtre. Le chocolat frelaté présente les caractères opposés. (*Les Mondes.*)

Moyen de donner aux meubles de bois blanc l'aspect du palissandre et du noyer. — On fait dissoudre dans de l'eau tiède, jusqu'à saturation complète, du caméléon minéral (hypermanganate de potasse), et on l'étend avec un pinceau sur le bois jusqu'à ce que celui-ci atteigne la nuance qu'on désire obtenir : cinq minutes au plus suffisent. Le poirier et le cerisier se teignent très-rapidement. Le sapin, à cause de sa résine, résiste plus longtemps. On lave ensuite à grande eau les objets teints; on les laisse sécher; on les huile et on les polit. L'hypermanganate de potasse possède la propriété de se décomposer par le contact des fibres végétales, qui précipitent un peroxyde brun de manganèse que la potasse, en se dégageant, fixe d'une manière durable. (*Cosmos.*)

Accident.—Il est arrivé récemment à un interne des hôpitaux de Londres, un accident qui mérite d'être signalé comme avertissement. Ayant eu occasion d'employer l'acide nitrique pour cautériser une exsudation diphthéritique, il trempa dans cet acide un morceau de linge qui avait été en contact avec de l'acide phénique. Une explosion immédiate s'ensuivit, qui lança des gouttes d'acide nitrique à la face de l'imprudent.

La formation de l'acide picrique rend compte de cet accident. (*Union médic.*)

La nouvelle pharmacopée indienne vient de paraître. Rédigée par les premiers médecins de l'établissement anglais des Indes, elle est intéressante à plus d'un titre et remplie de faits curieux et instructifs. (*Gaz. médic.*, de Paris.)

École préparatoire de médecine et de pharmacie de Rouen. — M. Clouet (Pierre), pharmacien de première classe, licencié ès sciences naturelles, est nommé professeur de pharmacie et toxicologie à ladite école, en remplacement de M. Morin, admis, sur sa demande, à faire valoir ses droits à la retraite.

— M. J. L. Soubeiran vient de recevoir la croix de Chevalier de Charles III d'Espagne pour ses travaux sur la pisciculture et l'acclimatation.

P. A. C.

BIBLIOGRAPHIE.

Nouveau Dictionnaire de botanique, comprenant la description des familles naturelles, les propriétés médicales et les usages économiques des plantes, la morphologie et la biologie des végétaux, etc.; par *E. Germain de Saint-Pierre.* 1 vol. gr. in-8 de 1400 pages, avec 1600 fig. Paris, J. B. Baillière, 1870. Prix: 25 fr.

L'Homme primitif, par M. *L. Figuier;* illustré par 39 scènes de la vie de l'homme primitif et 246 figures diverses. 2ᵉ *édition*. Paris, 1 vol. grand in-8, chez Hachette et comp., éditeur, 1870.

ACADÉMIE DE MÉDECINE

Discours prononcé dans la discussion du vinage;

Par M. Poggiale (1).

(Suite.)

Plusieurs œnologues considèrent les vins comme des liquides organisés et vivants « qui ont, dit M. Guyot, leur enfance, leur jeunesse, leur virilité, leur vieillesse et leur décrépitude.» Sans admettre absolument cette métaphore, sans croire, comme on le disait autrefois, que le vin travaille toujours, que les éléments qui le composent réagissent sans cesse les uns sur les autres, on est obligé de reconnaître qu'il s'opère dans le vin des réactions chimiques importantes et qui sont de nature à en améliorer la qualité, ou à provoquer diverses maladies, telles que l'amer, la pousse, l'acescence, etc. Il est incontestable, en effet, que dans un vin bien équilibré les acides agissent sur l'alcool et

(1) Voir ce Journal, t. XII, p. 62.

donnent naissance à des produits éthérés, que le bouquet et les principes odorants du vin sont dus à des actions chimiques analogues, que les ferments transforment en alcool le sucre du vin, que l'oxygène de l'air agit sur l'alcool, les matières colorantes, le tannin, etc., et que, d'après les expériences de M. Pasteur, « une deuxième source des changements propres au vin doit être cherchée dans la présence des végétations parasitaires microscopiques, qui trouvent dans le vin les conditions favorables de leur développement et qui l'altèrent, soit par soustraction de ce qu'elles lui enlèvent pour leur nourriture propre, soit par la formation de nouveaux produits qui sont un effet même de la multiplication de ces parasites dans la masse du vin. De là, ajoute M. Pasteur, cette conséquence claire et précise qu'il doit suffire, pour prévenir les maladies des vins, de trouver le moyen de détruire la vitalité des germes des parasites qui les constituent, de façon à empêcher leur développement ultérieur. »

Selon M. Pasteur, le vin vieillit sous l'influence de l'oxygène; l'action lente de ce gaz modifie les principes acerbes et la couleur du vin, provoque les dépôts de bonne nature, produit de l'acide carbonique qui se dissout dans le vin et y développe les bouquets que l'on y recherche.

Si, comme on le prétend, le vin est un liquide vivant, si les réactions chimiques des principes qui le composent en améliorent la qualité, n'est-il pas évident que les additions d'eau et d'alcool doivent empêcher ces réactions? Ils diminuent ainsi d'une manière considérable la quantité des éléments utiles, et, loin de favoriser ces réactions, ils doivent les affaiblir ou même les arrêter complétement; aussi ces vins ne vieillissent pas. Les vins alcoolisés et étendus d'eau qui ont aujourd'hui une immense clientèle, ne sont donc plus que des boissons sans goût et sans bouquet. C'est avec les vins de macération qu'on exerce cette coupable industrie; on achète la couleur et l'alcool de betteraves qu'on mélange avec de l'eau ou avec des vins très-faibles, et c'est ainsi que l'on fabrique les trois quarts du vin que l'on consomme dans les grandes villes. Ce vin a ordinairement une odeur et une saveur alcooliques prononcées qui persistent seules après la dégustation. Si la proportion d'alcool est

faible, il présente une odeur désagréable qui est due à l'eau ajoutée. J'ai constaté, en effet, par diverses expériences que, lorsqu'on abandonne à lui-même, pendant quelques jours, un mélange d'eau et de vin de bonne qualité, il ne tarde pas à s'altérer et à répandre une odeur infecte. Il se produit de l'hydrogène sulfuré par suite de l'action des matières organiques du vin sur les sulfates de l'eau. Les marchands de vin en détail n'ignorent pas ce fait; aussi ne font-ils jamais ces mélanges longtemps d'avance.

3° Quels sont les inconvénients du vinage au point de vue de l'hygiène?

Pour répondre à cette question, il convient d'examiner avant tout l'action physiologique du vin et celle de l'alcool. Le vin joue un rôle important dans l'alimentation publique, et il est même devenu aujourd'hui un aliment de première nécessité. Pris avec modération, il excite les forces physiques et intellectuelles et il exerce une action bienfaisante sur le plus grand nombre. Les substances sucrées et grasses qu'il renferme entretiennent la chaleur animale, les matières azotées sont assimilées comme toutes les substances protéiques, et les matières salines servent au renouvellement des sels des tissus et des liquides de l'économie. Le vin est donc une boisson alimentaire extrêmement utile. Mais pour qu'il produise les effets que je viens d'indiquer, il est indispensable qu'il soit naturel et de bonne qualité. Ainsi, il doit être d'une couleur nette plus ou moins foncée et d'une limpidité parfaite, il doit plaire à l'odorat et au goût et produire dans l'arrière-bouche une sensation de chaleur. Il doit avoir une saveur franche, alcoolique, bien fondue et qui persiste après la dégustation. Si, au contraire, le vin est trouble, s'il a une saveur acide, astringente, sucrée ou saline trop prononcée, s'il est amer, s'il est froid et plat, si les huiles essentielles et la saveur alcoolique se manifestent, on peut être certain qu'il est de qualité médiocre, altéré ou fraudé. « Le bon vin ordinaire, le vin alimentaire, dit M. Jules Guyot, n'est point un vin fort en alcool, c'est un vin ne dépassant pas 10 pour 100 d'esprit : ces vins sont parfaits comme boisson hygiénique dès la seconde année et peuvent durer quatre à

cinq ans; ils deviennent mauvais et sont repoussés de la grande consommation si on les élève artificiellement de 10 à 14 pour 100 d'alcool. » Le vin alcoolisé, au lieu d'entretenir les forces et de développer l'intelligence, les détruit; au lieu de favoriser la digestion, il la rend plus difficile et il produit l'ivresse. Dans un travail très-intéressant, publié il y a quelques années, Ludger Lallemand, MM. Duroy et Perrin ont reconnu que l'alcool séjourne dans le sang, sans y subir aucune oxydation appréciable, qu'il est rejeté par les poumons, les reins, la surface cutanée, etc., qu'il exerce une action directe sur le système nerveux et qu'il s'accumule dans certains organes, comme le foie et les centres nerveux.

M. le professeur Perrin a publié depuis des recherches expérimentales du plus haut intérêt desquelles il résulte que l'alcool contenu dans les boissons fermentées ne subit aucune oxydation dans l'économie, qu'il diminue la quantité d'acide carbonique exhalé par les poumons, qu'il ne se produit ni aldéhyde, ni acide acétique, que les éléments de l'alcool ne servent pas à la combustion physiologique, qu'il circule en nature dans le sang et qu'il est éliminé dans le même état. La chaleur animale paraît diminuer sous l'influence de l'alcool. La sensation de chaleur qu'on ressent après l'ingestion de boissons alcooliques semble dépendre d'une impression locale sur l'estomac et non de la chaleur qui serait produite par la combustion de l'alcool. Il est donc permis d'admettre que si l'alcool concourt à la nutrition, ce n'est pas par ses éléments, mais en diminuant la consommation des aliments. On sait, du reste, que l'abus des boissons alcooliques trouble les fonctions digestives.

Si l'alcool n'est pas une substance alimentaire, s'il n'entretient pas la combustion et la chaleur animale, si, au contraire, il trouble l'assimilation des aliments, il y a un grave inconvénient, au point de vue de l'hygiène et de l'alimentation publique, à exagérer la quantité d'alcool des vins ordinaires et à transformer un excellent aliment en un excitant dangereux. « L'alcool, dit M. Liebig, par son action sur les nerfs, est comme une lettre de change tirée sur la sante de l'ouvrier et qu'il faut toujours renouveler faute de ressources pour l'ac-

quitter. Il consomme ainsi son capital, au lieu des intérêts, et de là inévitablement la banqueroute de son corps. »

Les vins alcoolisés à 16 ou 18 pour 100 d'alcool ne sauraient constituer, si on les boit purs, la boisson habituelle de l'homme, et comme on en boit peu, ils sont de nature à diminuer la consommation et l'exportation. On me répondra sans doute que le vinage a pour but de conserver les vins exportés et qu'ils s'altéreraient si l'on n'augmentait pas la quantité d'alcool; mais nous verrons tout à l'heure si pour conserver le vin aliment il ne vaudrait pas mieux recourir à d'autres moyens.

4° Le vinage doit-il être considéré comme une fraude?

Sans me préoccuper de la question économique, de la déchéance de la viticulture française, de la lutte du Nord et du Midi; de la demande du Nord, qui voudrait que les droits des alcools destinés à être mêlés aux vins fussent abaissés de 90 à 20 francs, et qui sollicite, par conséquent, selon l'expression de M. Champvans, « la faculté légale de falsifier le vin, » je n'hésite pas à dire que l'alcoolisation exagérée des vins est une fraude. C'est une fraude parce qu'on remplace une boisson salutaire par un mélange nuisible à la santé; c'est une fraude, parce que ce mélange est destiné, personne ne l'ignore, à être étendu d'eau dans les grandes villes; c'est une fraude, parce que le vin naturel et de bonne qualité est un aliment, tandis que l'alcool est un excitant souvent dangereux ; c'est une fraude, enfin, parce qu'on trompe l'acheteur sur la nature de la marchandise vendue. Il ne suffit pas, en effet, pour éviter toute pénalité, de déclarer à un acheteur qu'on lui vend un mélange de vin et d'alcool, par la raison que ce mélange ne tardera pas à circuler sous un nom usurpé et à être vendu comme un produit pur. Un arrêt de la Cour de cassation, du 22 juillet 1869, considère un pareil mélange comme une fraude. La Cour impériale de Paris a prononcé, le 18 mars dernier, dans une question analogue, un arrêt basé sur les mêmes principes. Il s'agissait ici du plâtrage des vins.—Ces deux arrêts, dont M. Poggiale a fait connaître les considérants et les conséquences dans son discours, repoussent donc les vins qui ne sont pas naturels. On fera remarquer, sans doute, qu'il

existe des vins naturels de mauvaise qualité et, par conséquent, nuisibles à la santé, comme les vins acides, trop sucrés, amers, troubles, altérés, etc. Mais on ne désigne réellement sous le nom de vins naturels que ceux qui sont de bonne qualité, qui plaisent au goût et à l'odorat, qui ont été fabriqués avec des raisins mûrs, ceux dans lesquels on n'a introduit aucune substance étrangère et dont les principes constituants, tels que l'eau, l'alcool, les sels, le tannin, les acides, les produits éthérés, etc., sont bien équilibrés.

Les propriétaires et les commerçants prétendent que le vinage est indispensable pour la conservation des vins. Je n'admets pas qu'il soit nécessaire de viner ceux que l'on consomme en France, lorsqu'ils sont bien fabriqués et qu'ils contiennent 8 à 10 pour 100 d'alcool. Quant aux vins exportés, on peut, sans doute, en empêcher l'altération en augmentant la quantité d'alcool, mais, comme je l'ai déjà fait observer, on modifie ainsi d'une manière fâcheuse la bonne qualité des vins français et l'on en diminue en même temps la consommation à l'étranger. En effet, les vins vinés à 16 ou 17 pour 100 sont comparables au madère et leur qualité très-excitante ne permet pas, même aux Anglais, d'en boire beaucoup. « Ce qu'il faut tenter, dit M. Pasteur, c'est de porter à bas prix, sur la table de l'ouvrier, comme sur la table du lord d'Angleterre, le vin de France, aliment, c'est-à-dire le vin naturel de bonne qualité, celui dont Dieu a largement gratifié le beau pays de France. Alors les débouchés seront immenses. »

« On trouvera des débouchés infinis, dit M. Guyot, pour les vins légers et naturels, si les producteurs et les marchands cessent de faire consister la qualité dans la richesse alcoolique. Ils se trompent eux-mêmes en établissant et en propageant cette fausse opinion, car les tristes effets organiques de ces vins éveillent bientôt de justes défiances, et l'on cherche ailleurs les qualités que ces mêmes vins auraient eues s'ils étaient restés à leur degré naturel. »

Quel est donc le moyen le plus rationnel d'assurer la conservation des vins sans les viner, de les transporter au loin sans les altérer, et d'en augmenter ainsi la production et la consommation?

Les causes des altérations des vins tiennent, selon moi, aux mauvais cépages, à la plantation des vignobles dans les plaines, à la fabrication défectueuse du vin et au peu de soin qu'on apporte à sa conservation. Suivant plusieurs œnologues distingués, les moyens les plus certains de prévenir les maladies du vin consistent à choisir les meilleurs plants, au lieu de propager et d'encourager la viticulture qui produit de gros vins communs et abondants, à bien cultiver les vignes, à ne procéder à la vendange que lorsque le raisin est mûr, sucré, à saisir le point le plus convenable de maturité, à vendanger promptement, à séparer les grains verts et altérés, à faire cuver avec la grappe dans des fûts sains et à ne pas trop prolonger la fermentation. Lorsque les vins sont fabriqués, il importe de les conserver dans de bonnes caves et dans des fûts d'une grande propreté, de les soutirer parfaitement clairs et en temps opportun, de remplir régulièrement les fûts tous les mois ou tous les quinze jours, et de ne jamais laisser le vin exposé longtemps au contact de l'air.

Parmi les procédés qui assurent la conservation du vin, celui de M. Pasteur se recommande aux producteurs et aux consommateurs. On sait qu'il consiste à chauffer les vins à 50 degrés afin de détruire les végétaux microscopiques auxquels on attribue les fermentations et d'arrêter ainsi les altérations du vin. Plusieurs appareils ont été proposés pour le chauffage en grand du vin, et cette opération ne présente aujourd'hui aucune difficulté.

De nombreuses expériences démontrent l'efficacité de ce moyen. La Commission syndicale des vins de Paris a adressé, il y a quelques mois, à l'Académie des sciences un rapport sur la dégustation des vins chauffés et des mêmes vins non chauffés. Elle affirme que le résultat obtenu par le chauffage est immense, que son effet est surtout préventif, qu'il détruit les germes des maladies auxquelles les vins sont généralement sujets, sans nuire au développement de leurs qualités.

Tous les vins chauffés sont bons, dit la Commission : inaltérabilité du vin; conservation parfaite de sa couleur; limpidité brillante; absence de dépôts, ou dépôts adhérents; supériorité constante du vin qui a été chauffé sur le même vin qui

ne l'a pas été, alors même que le vin non chauffé ne s'est pas altéré; grande infériorité du vinage *par rapport au chauffage, pour la conservation des vins :* telles sont les qualités et les améliorations qui ont été proclamées unanimement par les dégustateurs.

Je pense donc qu'au lieu de favoriser le vinage des vins naturels et d'autres moyens analogues, tels que le sucrage et le plâtrage, les œnologues, les producteurs, les hygiénistes et à leur tête, l'Académie impériale de médecine qui a une si grande autorité dans les questions d'hygiène, doivent repousser toutes les fraudes, toutes les pratiques, tous les mélanges qui sont de nature à enlever au vin ses précieuses qualités. Recommandons avant tout les bons procédés de culture de la vigne, de fabrication et de conservation du vin, et enfin le chauffage.

Les considérations que je viens de soumettre à la haute appréciation de l'Académie et son bienveillant accueil, me permettent d'espérer qu'elle approuvera les conclusions suivantes :

1° Le vinage exagéré présente de graves inconvénients au point de vue de la santé publique. Il favorise la fraude et fournit aux producteurs et aux négociants de mauvaise foi un moyen facile de modifier profondément la composition du vin naturel. Le vinage altère les propriétés hygiéniques de cette boisson salutaire et la transforme en un excitant dangereux.

2° Il faut reconnaître cependant que dans l'état actuel de la viticulture et des procédés de vinification et de conservation, l'alcoolisation de certains vins est nécessaire.

3° L'addition de l'alcool n'est réellement utile que lorsqu'on veut donner plus de force aux vins faibles ou acides, et en assurer la conservation. Mais, dans ce cas, la quantité d'alcool ajouté ne doit pas dépasser 3 ou 4 pour 100, et la richesse alcoolique du vin doit être inférieure à 12 pour 100.

4° Il importe de n'employer pour le vinage que de l'eau-de-vie de vin de bonne qualité ou de l'alcool rectifié.

5° J'exprime enfin le vœu que pour les vins riches en alcool, comme ceux de l'Hérault, au lieu de favoriser le vinage, le gouvernement, l'Académie impériale de médecine, les conseils d'hygiène publique, les sociétés d'agriculture, les producteurs

et les consommateurs, encouragent, au contraire, l'emploi des bons cépages, les meilleures méthodes de culture de la vigne, les procédés perfectionnés de vinification et le chauffage qui permettent de conserver et de transporter les vins naturels sans addition de substances étrangères.

Discours prononcé dans la discussion du vinage;

Par M. Boudet.

La question qui est aujourd'hui en discussion devant l'Académie a été posée dans des termes très-simples.

L'alcool ajouté au vin fait est-il nuisible à la santé des consommateurs? Cette question, d'après le vœu exprimé par une commission du conseil d'État chargée d'étudier le vinage, a été simultanément soumise au jugement de l'Académie de médecine et du comité d'hygiène publique. Deux commissions ont été nommées, un rapport a été rédigé par le secrétaire de chacune de ces commissions, le comité d'hygiène s'est déjà prononcé, le savant et judicieux rapport du docteur Lhéritier a été adopté avec les trois conclusions suivantes :

1° Le vinage et le coupage sont deux opérations licites consacrées d'ancienne date.

2° L'addition de l'alcool au vin fait n'est pas nuisible à la santé des consommateurs, pourvu qu'elle soit pratiquée avec soin par fractions et non d'un seul jet, avec des alcools de bonne qualité et sans exagérer outre mesure la richesse alcoolique des vins.

3° On peut même affirmer que, dans ces conditions, le vinage est une opération souvent utile et quelquefois indispensable à la conservation et au transport d'un grand nombre de vins.

Telle est l'opinion du comité d'hygiène qui compte parmi ses titulaires plusieurs des membres les plus autorisés de notre compagnie.

Le remarquable travail du rapporteur de la commission académique peut se prévaloir de l'assentiment de cette commis-

sion, mais il attend encore celui de l'Académie, et si ses conclusions ne sont pas au fond tout à fait contraires à celles du comité d'hygiène, elles sont certainement entourées de réserves et de conditions inspirées par des principes bien différents de ceux qui, nettement proclamés et habituellement soutenus par le docteur Lhéritier, sont devenus en quelque sorte la profession de foi du comité d'hygiène.

L'Académie se trouve dans une situation grave et très-digne de son attention. Il lui appartient de confirmer l'opinion du comité d'hygiène ou de la combattre et d'en démontrer l'inexactitude.

Notre excellent collègue M. Bergeron est essentiellement vitaliste, il trouve la manifestation de la vie dans des circonstances où la science moderne ne reconnaît que le jeu des affinités et les conséquences des réactions chimiques. Pour lui, le vin est un être vivant, et l'alcool qu'il fournit participe lui-même de ses propriétés vitales, aussi est-il bien plus apte que l'alcool d'industrie à s'incorporer avec les éléments du vin.

Les chimistes, disait Bordeu, ne peuvent analyser que le cadavre des eaux. M. Bergeron ne ratifierait pas sans doute cette expression du vitalisme à outrance, mais il ne lui est certainement pas antipathique, aussi toute son argumentation se ressent de sa croyance aux forces surnaturelles et à leur intervention dans le domaine qui appartient à la physique et à la chimie, et que les progrès de la science agrandissent chaque jour davantage par l'analyse et la synthèse.

De là toutes ses préventions contre le vinage, de là cette distinction entre l'alcool libre et l'alcool combiné dans les vins vinés, qui lui fait considérer le vinage comme une pratique qui a pour résultat de dénaturer les vins et de leur enlever leur qualité de boisson tonique et salutaire pour les transformer en un breuvage excitant d'abord, puis stupéfiant, et dont l'emploi prolongé est évidemment nuisible.

De là, en un mot, cette répugnance profonde qu'il professe pour le vinage, et cette sollicitude avec laquelle il cherche à en atténuer les effets par des restrictions minutieuses.

M. Lhéritier examine la question à un point de vue tout op-

posé et se place hardiment sur le terrain de l'expérimentation et des faits qui ont permis d'affirmer l'unité de la chimie et de faire disparaître cette barrière hypothétique qui séparait la chimie organique de la chimie inorganique.

Inutile de rappeler ici les noms et les documents sur lesquels il s'appuie pour s'élever contre les idées vitalistes, à propos du vin, pour nier ces prétendues combinaisons entre les éléments du vin et son alcool produit par la fermentation du moût, combinaisons en vertu desquelles il y aurait une incorporation réciproque et telle que l'alcool ne serait plus de l'alcool proprement dit, mais quelque chose d'indéterminé, de vivant qui échapperait à l'analyse chimique et qui dans le vin viné resterait distinct de l'alcool ($C^4H^6O^2$), tel que la chimie le reconnaît.

Le système du docteur Lhéritier, revêtu de la sanction du comité d'hygiène, a été développé devant l'Académie avec tant d'esprit, d'habileté et de logique par notre honorable collègue M. Bouley, que je me garderais bien de prétendre ajouter quelque chose à une aussi puissante argumentation.

Guidé par les lumières de la chimie moderne et de ses démonstrations rigoureuses, considérant avec raison le vin comme un produit de l'industrie humaine qui a perfectionné la culture de la vigne aussi bien que ses produits et qui peut les perfectionner encore, M. Lhéritier considère le vinage dans certaines conditions comme un véritable progrès, comme un moyen d'augmenter la proportion des vins français, d'en accroître l'usage dans notre pays, de le rendre plus acceptable aux populations, et de faire reculer devant la propagation salutaire de son usage, l'invasion redoutable des liqueurs spiritueuses qui préoccupent à si bon droit les hygiénistes et tous les hommes qui ont à cœur la dignité et le bien-être de l'espèce humaine.

M. Bergeron a soutenu avec son remarquable talent et toute la séduction de sa parole si loyale et si convaincue, la thèse contraire à celle du comité d'hygiène; si cette thèse devait triompher, c'est assurément par son éloquent plaidoyer qu'elle aurait triomphé, mais j'aime à croire qu'elle n'obtiendra pas les suffrages de l'Académie et qu'il s'établira un heureux et dé-

sirable accord entre les conclusions de l'Académie et celles du comité d'hygiène.

L'alcool rectifié, quelle que soit son origine est un seul et même corps, comme le sucre de betterave est identique avec le sucre de canne, et son addition dans une juste et intelligente mesure aux vins auxquels il fait plus ou moins défaut, constitue une opération utile, souvent nécessaire et sans danger pour la santé des consommateurs. Là est, à mon avis, la vérité, et je ne crains pas d'avancer que l'ápplication du vinage au cidre soit avant la fermentation des pommes, soit même plus tard, me paraît être une extension logique et désirable du vinage pour les populations si nombreuses qui font usage du cidre et qui y trouvent une précieuse ressource à défaut du vin, que leur climat ne leur donne pas.

Au point de vue de l'hygiène, on n'a rien à craindre du vinage pratiqué dans une juste mesure, et c'est en accroissant considérablement la production du vin et des boissons fermentées analogues, qui, comme lui, offrent aux consommateurs de l'alcool fortement dilué et en même temps modéré dans son action excitante et stupéfiante par les substances qui l'y accompagnent, que l'on combattra le plus efficacement l'abus des liqueurs spiritueuses.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur la bétaïne; par M. C. Scheibler (1). — **Identité de la bétaïne et de l'oxynévrine**; par M. O. Liebreich (2). — Nous avons rapporté ici la découverte d'un alcali, dans le suc de betterave (3). L'auteur de cette découverte, M. Scheibler, a continué l'étude de la bétaïne et a vu que ce composé se rap-

(1) *Deutsche chemische Gesellschafft*, t. III, p. 161.

(2) *Idem.*, t. III, p. 155.

(3) Ce recueil, t. XI, p. 191.

proche beaucoup par ses réactions de l'oxynévrine $C^{10}H^{11}AzO^{4}$, avec laquelle il l'avait considérée d'abord comme isomérique. Il a préparé alors de l'oxynévrine synthétiquement par l'action de la triméthylamine sur l'acide monochloracétique et a constaté que les deux alcalis sont absolument identiques.

Dans le cours de ses recherches, M. Scheibler a remarqué que la bétaïne est plus abondante dans le suc des betteraves pendant la première partie de leur végétation : au mois de juillet, un suc de betteraves renfermait 0,25 pour 100 d'alcaloïde, tandis qu'au mois d'octobre, le suc de betteraves cultivées dans le même champ que les précédentes, n'en renfermait plus que 0,1 pour 100.

M. Liebreich a, de son côté, constaté l'identité de la bétaïne et de l'oxynévrine. Des déterminations cristallographiques de M. Rammelsberg ne laissent aucun doute à ce sujet. Le mode de préparation de la bétaïne suivi par M. Liebreich est différent de celui de M. Scheibler. La mélasse étendue d'eau est maintenue en ébullition pendant douze heures avec l'eau de baryte, puis la baryte ayant été séparée par un courant d'acide carbonique et la liqueur évaporée en consistance sirupeuse, on épuise la masse par l'alcool. L'extrait filtré et évaporé est additionné de chlorure de zinc. Un précipité se forme; on le purifie par cristallisation dans l'eau, puis on précipite sa solution par l'eau de baryte et l'on filtre. L'excès de baryte étant exactement séparé par l'acide sulfurique, il ne reste plus qu'à concentrer la liqueur limpide pour voir cristalliser le chlorhydrate de bétaïne.

Ces recherches présentent à un certain point de vue un intérêt qu'il est utile de faire remarquer. L'oxynévrine ayant été obtenue artificiellement il y a deux ans (1), la synthèse de l'alcaloïde de la betterave a donc été réalisée antérieurement à sa découverte parmi les produits de la végétation.

Recherches sur les alcalis de l'opium; par M. O. Hesse (2). — M. Hesse est parvenu à extraire de l'opium, de nouveaux

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. VII, Supplementband, p. 129.
(2) Comptes rendus des séances de l'Acad. des sciences, t. LXVI, p. 772.

alcaloïdes. Si l'on précipite par la soude ou par la chaux en excès une solution aqueuse d'opium, il reste en dissolution une substance que l'on peut enlever par l'éther et reprendre ensuite par l'acide sulfurique étendu avec laquelle elle donne une liqueur pourpre comme la rhœadine. (Voir ce recueil, t. X, p. 394.) Cette coloration a été remarquée déjà par M. Merck, mais sans que la substance qui la produit ait été isolée, ce que M. Merck a désigné sous le nom de *porphyroxine* n'étant, d'après l'auteur, qu'un mélange de plusieurs alcalis. M. Hesse a étudié les divers composés qui constituent la porphyroxine.

Il a suivi pour les séparer le procédé suivant. La liqueur alcaline provenant de la précipitation de l'opium par la soude ou la chaux ayant été traitée par l'éther, celui-ci doit être agité avec de l'acide acétique qui n'altère pas le produit comme le font les acides minéraux. La liqueur acide, séparée de l'éther, est versée très-lentement et en agitant dans une solution étendue de soude employée en excès, un précipité résineux se forme et s'agglomère peu à peu. Si l'on a bien opéré, tous les alcalis cherchés restent en solution. Après vingt-quatre heures, on sépare le précipité, on sature la liqueur par l'acide chlorhydrique et on la traite immédiatement par l'ammoniaque qui précipite les bases. La liqueur alcaline ainsi obtenue et renfermant encore le précipité est traitée par le chloroforme, puis celui-ci traité lui-même par l'acide acétique. La solution acide donne par l'ammoniaque en excès un précipité coloré et résineux qui devient bientôt cristallin et qui constitue *la lanthopine* impure. Après vingt-quatre heures, l'eau mère est additionnée de soude en quantité très-peu plus que suffisante pour déplacer l'ammoniaque des sels ammoniacaux qu'elle renferme : elle se trouble alors par de la *codéine* qui se sépare. On enlève celle-ci par trois agitations successives avec de l'éther qui la dissout plus facilement que les autres alcalis renfermés dans la liqueur : la *méconidine*, la *codamine*, la *laudanine* et un alcaloïde que l'auteur désigne sous le nom de base X. On ne dissout ces quatre composés dans l'éther que si on les met en liberté par addition de sel ammoniac. Si on laisse évaporer très-lentement dans un vase à long col leur solution éthérée, les cristaux qui se déposent d'abord renferment la *laudanine* ; le reste ne donne plus qu'un résidu amorphe ne contenant que

très-peu de cristaux. On le sépare pendant qu'il est encore un peu riche en éther et on le lave avec une solution de bicarbonate de soude : par évaporation il donne alors très-rapidement des cristaux de *codamine*. Dès que ceux-ci ont cessé de se former on enlève l'eau mère éthérée, on reprend les bases qu'elle renferme par l'acide acétique et l'on sature la solution acide de sel marin qui précipite le chlorhydrate de méconidine tandis que la base X reste en solution. L'auteur n'a d'ailleurs pas encore décrit l'alcali qu'il désigne sous ce nom provisoire.

1° La *méconidine* brute obtenue comme il a été dit peut être purifiée par plusieurs traitements successifs et précipitations à l'état de chlorhydrate. Elle constitue une masse amorphe jaunâtre. Elle fond vers 58°, et n'est pas sublimable. Elle se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme et l'acétone. Sa solution bleuit le tournesol, neutralise les acides chlorhydrique, sulfurique et acétique; ses sels ont une saveur amère. Dans une liqueur rendue alcaline par la soude ou la potasse, elle ne peut être séparée par l'éther ou le chloroforme; elle passe au contraire dans ces véhicules quand on ajoute du sel ammoniac. Cette propriété a été mise à profit pour sa séparation. L'ammoniaque la précipite, puis la redissout quand on en ajoute un trop grand excès. Elle présente avec les acides concentrés une réaction caractéristique : si on la met en contact avec de l'acide sulfurique même étendu, après quelques minutes, une coloration rose se développe qui passe bientôt au rouge pourpre. Ce terme extrême de coloration est atteint immédiatement lorsqu'on élève la température. L'acide acétique à froid ne la colore pas sensiblement : à l'ébullition il l'altère en grande partie. La méconine ne peut, d'après ces diverses propriétés, être confondue avec la rhœadine $C^{42}H^{21}AzO^{12}$ qui, se colore d'une manière analogue par l'acide sulfurique : elle diffère d'ailleurs de celle-ci par sa composition que M. Hesse représente par la formule $C^{42}H^{23}AzO^{8}$.

2° La *laudanine* est purifiée par des lavages d'abord à l'éther, puis par plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu bouillant. Elle forme des cristaux incolores qui ont parfois plusieurs millimètres de longueur, et qui se groupent en étoiles. Elle se dissout facilement dans la benzine et le chloroforme et très-peu

dans l'éther. La potasse et l'ammoniaque la précipitent de ses dissolutions sous forme d'un précipité floconneux qui ne tarde pas à prendre une apparence cristalline; elle est soluble dans un excès de précipitant. Le perchlorure de fer la colore en vert émeraude, l'acide nitrique concentré en rouge orangé, l'acide sulfurique concentré en rose, mais si l'on élève la température du dernier mélange, la nuance passe au violet foncé. Elle fond à 165° et ne peut être sublimée. Ses cristaux ne renferment pas d'eau de cristallisation; ils correspondent à la formule $C^{40}H^{25}AzO^{6}$. Elle forme des sels cristallisables.

3° La *codamine* obtenue comme il a été dit est purifiée de la manière suivante. On la dissout dans l'acide sulfurique, on porte la liqueur à l'ébullition et on la décolore par le noir animal; on traite alors le produit incolore par l'ammoniaque et l'éther qui dissout la codamine pure, l'acide sulfurique ayant transformé en produits colorés la méconidine qui l'accompagnait. Cristallisée dans l'éther, elle forme des prismes hexagonaux réguliers terminés par des pyramides. L'alcool la dissout facilement ainsi que l'eau bouillante et surtout le chloroforme et la benzine. Toutes ses solutions ont une réaction alcaline. Elle neutralise les acides minéraux et forme avec eux des sels qui ne paraissent pas cristallisables. Elle fond à 121° et se décompose à une température plus élevée en formant entre autres produits une substance très-bien cristallisée. Les réactions que les acides sulfurique et nitrique donnent avec cet alcali sont caractéristiques : le premier forme une solution présentant la coloration du sulfate de cuivre, et le second un liquide vert foncé dont la nuance s'éclaircit lentement. Les cristaux de codamine ne contiennent pas d'eau de cristallisation, ils correspondent à la formule $C^{38}H^{23}AzO^{6}$.

4° La *lanthopine* s'obtient mélangée à une résine rouge. On la purifie facilement par cristallisation dans l'alcool et décoloration par le noir animal. Elle forme alors une poussière cristalline incolore, mais on peut l'obtenir en longues aiguilles si l'on précipite son chlorhydrate en solution bouillante et additionnée d'un tiers d'alcool par de l'ammoniaque. Elle n'agit pas sur la couleur du tournesol. L'acide acétique ne la dissout que difficilement : elle ne neutralise pas l'acide chlorhydrique, mais

quelques-uns de ses sels cristallisent. La potasse la précipite de ses dissolutions puis redissout le précipité ; l'addition de chlorhydrate d'ammoniaque à la liqueur la reprécipite. Ce dernier caractère la rapproche de la morphine et de la pseudomorphine, mais elle est distinguée de ces deux alcaloïdes par le perchlorure de fer qui ne la colore pas en bleu. L'acide nitrique la résinifie, puis donne une solution rouge ; l'acide sulfurique forme avec elle une solution violette à froid, rougeâtre à chaud. Elle cristallise anhydre et correspond à la formule $C^{46}H^{25}AzO^{8}$.

L'auteur a fait également l'étude de divers alcaloïdes de l'opium antérieurement connus : la fin de son mémoire est une sorte de monographie de la thébaïne et de la papavérine.

Action de l'oxychlorure de chrome sur la benzine; par M. E. Carstanjen (1). — L'oxychlorure de chrome ou acide chloro-chromique possède des propriétés à la fois oxydantes et chlorurantes très-énergiques qui, depuis quelque temps, l'ont fait utiliser comme réactif en chimie organique. M. Carstanjen a étudié l'action de ce corps sur la benzine.

Si l'on mélange les deux corps à l'état de pureté la réaction est tellement énergique que l'on n'obtient que des produits résineux. On parvient à la modérer en ajoutant à la benzine un dissolvant : l'auteur a employé l'acide acétique cristallisable sur lequel l'oxychlorure de chrome est inactif jusque vers 80°. On dissout l'oxychlorure dans deux fois son volume d'acide acétique, et on verse peu à peu de la benzine en excès dans le mélange. Bientôt l'action se produit et le liquide entre en ébullition. Lorsqu'elle est terminée on ajoute de l'eau au produit : la benzine en excès se sépare à la surface d'une solution verte. On la distille jusqu'à ce que des cristaux commencent à se former dans le résidu. Par refroidissement celui-ci se prend alors en une masse cristalline que l'on purifie par des cristallisations dans l'alcool et qui est constitué par de la trichloroquinone $C^{12}HCl^{3}O^{4}$. Ce corps s'est formé par la réaction suivante :

$$8CrO^{2}Cl + C^{12}H^{6} = C^{12}HCl^{3}O^{4} + 4Cr^{2}O^{3} + 5HCl.$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CVII, p. 331.

Dans le cas où l'acide chloro-chromique employé renferme un excès de chlore, il se forme en même temps un peu de tétrachloroquinone.

Sur les acides salicyliques iodés, oxysalicylique et hypogallique, par M. P. Liechti (1). — Parmi les dérivés par oxydation de l'acide benzoïque, on connaît trois acides de formule $C^{14}H^{6}O^{6}$: les acides *salicylique*, *oxybenzoïque* et *para-oxybenzoïque*, et trois de formule $C^{14}H^{6}O^{8}$: les acides *oxysalicylique*, *dioxybenzoïque* (appelé aussi *protocatéchique* ou *carbohydroquinonique*) et hypogallique. L'auteur a étudié les acides *oxysalicylique* et *hypogallique*.

Il a été amené en même temps à s'occuper des acides salicyliques iodés qui ont servi à M. Lautemann à préparer les acides oxysalicyliques.

Il a d'ailleurs un peu modifié le mode de préparation de ces acides iodés : On dissout 3 parties d'acide salicylique dans 75 parties d'eau chaude, puis on ajoute 3 parties d'iode et une partie d'acide iodique. Il se dépose bientôt une matière huileuse qui se concrète peu à peu : c'est un mélange d'acides salicyliques mono et bi-iodés. On enlève l'acide salicylique en excès par des lavages à l'eau bouillante. Enfin, on sépare les deux acides iodés comme M. Lautemann, en profitant des très-inégales solubilités de leurs sels de soude.

L'*acide monoiodosalicylique* $C^{14}H^{5}IO^{6}$ cristallise anhydre en aiguilles blanches, fusibles à 184°, mais fondant dès 98° quand elles sont en présence de l'eau. Il est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Il s'altère à l'ébullition. Chauffé à 160° avec de l'ammoniaque concentrée il donne un composé sublimable à 150°, fusible vers la même température et correspondant à la formule $C^{28}H^{12}O^{14}$.

L'*acide diiodosalicylique* $C^{14}H^{4}I^{2}O^{6}$, constitue une poudre cristalline soluble dans 1428 parties d'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude (656 parties), très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se décompose vers 197° avant d'avoir fondu nettement.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*. t.VII, Supplementband, p. 129.

L'*acide oxysalicylique* a été obtenu par M. Lautemann par l'action de la potasse sur l'acide mono-iodosalicylique.

$$C^{14}H^{5}IO^{6} + 2KO.HO = C^{14}H^{5}KO^{8} + KI + H^{2}O^{2}.$$

Ac. iodosalicylique. Oxysalicylate de potasse.

Ses cristaux sont anhydres, il réduit à chaud le nitrate d'argent et le tartrate cupro-potassique, il colore les sels de fer en bleu, et fond à 183° (Lautemann 193°). Il forme un éther éthylique cristallisé fusible à 78°.

L'*acide hypogallique*, découvert par MM. Matthiessen et Forster, s'obtient par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide hémipinique, lequel provient lui-même du dédoublement par la potasse de l'acide opianique (voir ce recueil T. XI pages 349 et 251.). Il serait d'après quelques chimistes, identique avec l'acide oxysalicylique.

L'auteur en faisant la réaction de l'acide iodhydrique sur l'acide hémipinique a obtenu ce dernier acide, mais accompagné d'un autre qu'il désigne sous le nom *d'acide opinique*. L'acide opinique cristallise en longs prismes jaunissant à l'air, solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans l'éther. Il réduit lentement le nitrate d'argent et la liqueur cupro-potassique. Ses cristaux correspondent à la formule $C^{14}H^{10}O^{16}+3H^{2}O^{2}$, perdent leur eau à 100°, se ramolissent à 105° et fondent à 148°.

D'après l'auteur cet acide opinique et l'acide *hypogallique* seraient isomères : l'acide hypogallique correspondrait aussi à la formule $C^{28}H^{10}O^{16}+3H^{2}O^{2}$ et ne serait pas un acide de la série salicylique comme ont pensé MM. Matthiessen et Forster. Il se formerait par la réaction suivante :

$$2C^{20}H^{10}O^{12} + 4HI = 4C^{2}H^{3}I + C^{4}H^{2}O + C^{28}H^{10}O^{16}.$$

Ac. hémipinique. Ac. hypogallique.

M. Liechti propose de l'appeler *isopinique* et non plus *hypogallique*, ce dernier nom pouvant induire en erreur sur sa nature (1).

---

(1) Le nom d'acide hypogallique est tiré de la sériation des formules suivantes :

Acide salicylique, $C^{14}H^{6}O^{6}$
Acide oxysalicylique, $C^{14}H^{6}O^{8}$ (acide hypogallique),
Acide dioxysalicylique, $C^{14}H^{6}O^{10}$ (acide gallique).

Rappelons d'ailleurs que d'après M. Lautemann, l'acide dioxysalicylique

D'ailleurs les deux acides isomères, opinique et isopinique, se distinguent par plusieurs points : leurs formes cristallines, leurs solubilités, leurs réactions avec les sels de fer.

Entre autres faits intéressants, il résulte donc de ce travail que l'acide hypogallique, non-seulement est étranger à la série salicylique où on la rangeait jusqu'ici, mais encore n'a pas la même composition que l'acide oxysalicylique.

Dosage volumétrique du perchlorure de fer; par M. A. C. Oudemans (1). — MM. Fordos et Gélis ont montré que les hyposulfites traités par le chlore ou l'iode se transforment en tétrathionates. M. Oudemans a fondé sur cette réaction une méthode de dosage du perchlorure de fer. Il ajoute à la solution à titrer un excès d'acide chlorhydrique, puis quelques gouttes de solution cuivrique et une quantité de sulfocyanure alcalin suffisante pour que la liqueur soit manifestement colorée en rouge. Il verse alors dans la liqueur, à l'aide d'une burette, une solution titrée d'hyposulfite de soude jusqu'à décoloration. La réaction est plus sensible encore à 40° qu'à froid ; toutefois il est bon d'aller lentement quand on approche du terme. La transformation peut être représentée par la formule suivante :

$$\underbrace{2S^2O^2NaO}_{\text{Hyposulfite de soude.}} + Fe^2Cl^3 + HCl = \underbrace{S^4O^5.HO}_{\text{Ac. tétrathionique.}} + 2NaCl + 2FeCl.$$

En un mot le fer passe de l'état de persel à celui de protosel. D'après l'auteur, le cuivre jouerait le rôle d'intermédiaire dans la réaction : l'hyposulfite le réduirait, et, à son tour, il réduirait le perchlorure de fer en revenant à son premier état.

JUNGFLEISCH.

---

dérivé de l'acide diiodosalicylique est identique avec l'acide gallique.

E. J.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 252.

Modifications qu'éprouvent les alcaloïdes des écorces de quinquina sous l'influence des agents physiques et mécaniques;

Par M. CARLES.

Dans ces recherches, nous nous sommes attaché aux modifications que revêt surtout la quinine sous l'influence : 1° de la pulvérisation intime et prolongée des écorces et de leur exposition prolongée ; 2° de l'action de la lumière ; 3° de l'humidité ; 4° de la chaleur.

Pour étudier ces questions, nous avons fait un échantillon moyen d'écorces de quinquina jaune, dont la moitié a été réduite en poudre impalpable et divisée en trois parties. L'une a été conservée à l'abri de la lumière et de l'air ; la seconde, exposée dans un flacon bouché pendant tout le mois d'août aux rayons du soleil ; la dernière, pliée dans un simple papier et placée dans un lieu obscur et humide. — Au bout d'un mois le premier échantillon n'avait pas changé; les deux autres avaient bruni ; celui de la cave avait absorbé plus de 3 p. 100 d'eau, et ne *coulait* plus comme le fait une poudre fine bien sèche. Épuisées par l'eau acidulée, ces dernières poudres fournissaient des liqueurs très-colorées qui d'avance trahissaient l'altération subie par les alcaloïdes. Mais nous ne rapporterons que les chiffres obtenus par notre méthode quininométrique.—En opérant chaque fois sur 20 grammes de quinquina, 6 grammes de chaux, 25 grammes d'eau et 150 grammes environ de chloroforme (1), nous avons obtenu :

1° Pour le quinquina en poudre grossière, sulfate de quinine incolore, 31,25 p. 1,000;

2° Pour le quinquina en poudre impalpable, conservé à l'abri de la lumière et de l'humidité :

	1er *essai.*	2e *essai.*
Sulfate de quinine cristallisé (un peu jaune).	30,10 p. 100	30,50 p. 100
Alcalis des eaux mères précipités et secs. . .	10,75 —	10,85 —

(1) Quand nous opérons sur des poudres trop fines, nous ajoutons au mélange 40 gr. environ de sable quartzeux.

3° Pour cette même poudre *insolée* :

Sulfate de quinine cristallisé (1) (jaune). . . .	26,30	—	25,60	—
Alcalis des eaux mères précipités et secs. . .	19,55	—	20,20	—

4° Nous n'avons pas exactement dosé les alcaloïdes contenus dans la poudre exposée à l'humidité, mais la manière dont elle se comportait dans nos opérations nous porte à croire que les résultats eussent été semblables à ces derniers.

5° Nous en dirons autant des extraits que nous avions choisis pour étudier l'action prolongée de la chaleur sur les alcaloïdes. Nous avons déjà un premier résultat dans notre analyse de la poudre insolée ; mais dans les extraits l'altération paraît plus profonde, car, à l'action de la chaleur soutenue pendant leur préparation, s'ajoute l'action continuelle de l'humidité que renferment normalement ces préparations (2). Nous nous proposons du reste de revenir sur ces dernières questions.

En résumé, la pulvérisation des écorces de quinquina paraît modifier fort peu les alcaloïdes qu'elles recèlent, tandis que la lumière, la chaleur et l'humidité les altèrent manifestement (3).

Cette modification des alcaloïdes amène-t-elle une différence dans leur action thérapeutique ? Nous ne saurions répondre à cette question, pour laquelle de plus compétents que nous se sont d'ailleurs déjà prononcés (4).

---

(1) Il cristallise plus difficilement que les précédents et abandonne une matière résinoïde (quinoïdine).

(2) La cristallisation du sulfate est ici plus difficile encore, et la quinoïdine plus abondante.

(3) On pouvait prévoir quelques-unes de ces altérations d'après les expériences de M. Pasteur. Mais ce savant avait opéré sur des dissolutions pures d'alcaloïdes, et l'on ne pouvait en conclure avec certitude, qu'enfermés dans leurs cellules, ces alcalis subiraient les mêmes métamorphoses. (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XXIV)

(4) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3° série, t. II, p. 57.

Décomposition de l'acide oxalique;

Par M. Carles.

Quand on soumet à l'électrolyse des dissolutions aqueuses d'acides minéraux ou organiques, M. Bourgoin a constaté qu'en règle générale l'acide se concentre au pôle positif; mais si les acides sont peu stables, il y a le plus souvent perte de l'acide aux deux pôles simultanément, ou seulement au pôle négatif. L'acide oxalique cependant fait exception. Soumise à l'électrolyse, sa dissolution éprouve une perte beaucoup plus considérable au pôle positif. A ce pôle, il ne se dégage que de l'acide carbonique pendant toute la durée de l'expérience; il s'ensuit que tout l'oxygène mis en liberté brûle une quantité correspondante d'acide oxalique. L'auteur trouve l'explication du phénomène, en ce que ce n'est pas l'acide oxalique $C^4H^2O^8$ qui subit l'action électrique, mais bien l'hydrate $C^4O^6 + 2HO$, l'oxygène provenant de cet hydrate brûlant une quantité correspondante d'acide au pôle positif (1).

Or l'oxygène se dégage ici dans les conditions que l'on désignait naguère encore sous le nom d'*état naissant*, état qui, selon M. Deville, ne saurait exister, puisqu'à l'état libre les corps paraissent avoir les mêmes propriétés : c'est-à-dire, dans le cas actuel, que si la formation d'acide carbonique était due à l'état naissant de l'oxygène, à l'état libre, ce gaz devrait produire les mêmes phénomènes.

C'est dans cet ordre d'idées que M. Bussy nous pria d'examiner l'action d'un courant d'oxygène sur une dissolution d'acide oxalique à différentes températures. Tels furent les résultats de nos expériences :

Dans un matras, contenant le tiers de son volume de dissolution concentrée (2) d'acide oxalique, purifié par quatre cristal-

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 4e série, t. VIII, p. 98.

(2) D'après les expériences électrolytiques de M. Bourgoin, la perte qu'éprouve la dissolution d'acide oxalique est indépendante de la concentration de la liqueur.

lisations successives, nous avons fait passer bulle à bulle un courant d'oxygène, préalablement lavé dans plusieurs tubes à boules, remplis de potasse et d'eau de baryte. Au sortir du matras, le courant gazeux venait traverser deux flacons chargés d'eau de baryte. L'appareil étant ainsi disposé et privé d'air, nous avons fait passer le courant d'oxygène pendant trois heures environ, et nul phénomène ne s'est manifesté à la température ordinaire.

Le matras a été chauffé alors au bain-marie vers 100 degrés, et en soutenant toujours le courant d'oxygène nous avons pu constater au bout d'une demi-heure environ, un trouble manifeste dans le premier flacon d'eau de baryte (1), trouble formé par du carbonate de baryte soluble avec effervescence dans l'acide acétique.

L'expérience paraissait décisive; mais l'action de l'oxygène pouvait bien n'être que mécanique, ce qui nous engagea à la répéter d'une autre façon.

Le courant d'oxygène fut remplacé par un autre d'hydrogène, purifié par son passage à travers plusieurs tubes à boules, contenant du bichlorure de mercure (2), de la potasse, de l'eau de baryte... et l'expérience répétée dans les conditions premières. A la temperature ordinaire, l'eau de baryte n'accusa pas d'acide carbonique au sortir de la dissolution oxalique. Chauffions-nous au contraire cette dissolution vers 100 degrés, au bout d'une demi-heure l'eau de baryte se troublait, phénomène dû encore à la formation de carbonate. L'hydrogène et l'oxygène, malgré leur rôle chimique opposé, avaient agi de la même façon; ils ne paraissaient avoir eu qu'une action mécanique, c'est-à-dire avoir uniquement servi au transport des produits de la décomposition de l'acide oxalique : l'acide carbonique et l'acide formique.

Mais nous n'avions pas constaté encore la formation de ce dernier. D'après M. Royer (3), il prend naissance par suite de

(1) Entre ce flacon et le matras à acide oxalique, était interposé un tube à essai renfermant 1 ou 2 centimètres cubes d'eau, destinés à arrêter l'acide oxalique qu'aurait pu entrainer le courant gazeux.

(2) Destiné à retenir l'hydrogène arsénié qui aurait pu exister.

(3) *Comptes rendus*, 1869, p. 1375.

l'action du courant intra-pilaire sur une solution aqueuse d'acide oxalique. M. Bourgoin, au contraire, n'a pu constater sa présence dans ses recherches. Pour notre part, nous nous sommes assuré de la manière suivante qu'il est entraîné par les deux courants gazeux. L'appareil précédent nous a servi à cet effet; seulement à l'entrée et à la sortie du matras à acide oxalique, nous avions placé deux tubes contenant une dissolution de nitrate d'argent. Or, au bout de deux heures, le nitrate n'était pas altéré à l'entrée, tandis qu'il était manifestement réduit à la sortie.

D'après ces faits, il paraît bien établi que l'oxygène et l'hydrogène libres n'ont qu'une action nulle on insensible sur l'acide oxalique en dissolution aqueuse à la température ordinaire, mais que vers 100 degrés cet acide en dissolution se décompose en acide carbonique et acide formique; décomposition ou peut-être dissociation que favorise et met bien en évidence un courant d'oxygène ou d'hydrogène.

Mais, m'objectera-t-on, il est possible que l'oxygène et l'hydrogène aient une action chimique imprévue, et qui, entre autres produits, donnerait lieu aux acides carbonique et formique; l'intervention d'un courant gazeux plus inerte paraîtrait plus concluante. Nous avons donc repris nos expériences avec l'azote. A cet effet nous avons tassé dans un tube de verre de 0m,019 de diamètre une colonne de 1 mètre de tournure de cuivre que nous avons successivement oxydé puis réduit par l'hydrogène. C'est sur cette colonne chauffée au rouge que nous avons dirigé un courant d'air. L'azote qui se dégageait en passant à travers deux tubes à boules pleines de potasse abandonnait tout l'acide carbonique, comme le témoignait un troisième tube plein de baryte; enfin il barbotait dans l'acide oxalique, se lavait dans le petit tube, puis arrivait dans l'eau de baryte. L'appareil a ainsi fonctionné durant deux heures à froid sans phénomène apparent. Mais un quart d'heure après que la dissolution d'acide oxalique a été chauffée vers 100 degrés, les gaz qui en sortaient troublaient l'eau de baryte, phénomène d'autant plus sensible qu'on augmente la vitesse du courant. La formation d'acide formique a, aussi bien, que dans les cas précédents, été constatée par la réduction du nitrate d'argent.

Tout comme l'oxygène et l'hydrogène, un courant d'azote favorise donc et rend bien manifeste la décomposition vers 100 degrés de l'acide oxalique en dissolution aqueuse.

Les expériences que nous venons de relater sont analogues à celles qu'a exécutées M. Gernez sur les dissolutions de bisulfites, biacétates, bicarbonates (1)... Elles se contredisent au contraire avec celles de M. Giov. Bizio (2) qui, ayant déjà constaté la décomposition de l'acide oxalique en dissolution, l'attribuait à l'action oxydante de l'air.

Des modifications que présente l'inuline, soit spontanément, soit par l'action combinée de la chaleur et de l'eau;

Par M. Lefranc.

L'inuline existe, comme on le sait, dans les racines et tubercules divers des plantes qui la produisent, à l'état visqueux, en dissolution dans l'eau de végétation, tant que ces organes sont en possession du principe de vie. La congélation ou une dessiccation complète de ceux-ci peuvent seuls faire prendre à l'inuline qui s'y trouve renfermée l'état féculent qui lui est propre à l'état de liberté. Encore pourrait-on trouver des exceptions à cette règle dans ceux de ces organes qui, comme les topinambours, *ne gèlent pas*, c'est-à-dire que la congélation ne mortifie pas.

De ce que l'inuline sous l'influence de la vie végétale revêt un état physique particulier qui lui permet d'être charriée telle quelle en dissolution dans les sucs séveux, on pourrait croire qu'elle n'a pas, sous l'influence du réveil de la végétation, à subir de ces transformations par lesquelles l'amidon et la fécule de pomme de terre, par exemple, ont à passer, dans les mêmes circonstances, pour répondre à l'appel du printemps, prendre part à la vie active de leurs espèces-mères. Il n'en est rien pourtant, l'inuline subit aussi à l'état naturel des modifications pro-

---

(1) *Comptes rendus*, 1867, p. 606, et *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 4e série, t. V, p. 342.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 1870, mai 429.

fondes, de l'ordre de celles, croyons-nous, qui sont propres à l'amidon dans ces conditions, et que les travaux récents de M. le professeur Buignet, sur la constitution des mannes des *fraxinus ornus* et *rotundifolia*, ont démontré se trouver en corrélation complète avec les phénomènes du dédoublement de cette fécule sous l'influence de la diastase, tels que M. Musculus les a fait connaître.

Il y a plus, la transformation de l'inuline à l'état naturel aurait lieu, chez telle et telle espèce, même pendant le repos de la végétation, à ce point, qu'à l'époque du printemps ce travail serait achevé, sinon très-avancé. Les topinambours et les racines d'aunée nous offrent des exemples de ces particularités. Les racines de *dahlia* et d'*atractylis*, au contraire, témoignent de l'immobilité que certains approvisionnements d'inuline peuvent garder pendant le repos de la végétation. Au printemps, la teneur en inuline de ces racines est la même qu'à l'automne.

Braconnot, le premier, a observé que la quantité d'inuline contenue dans les topinambours allait en diminuant à partir du jour de la récolte. Depuis, M. Dubrunfaut a constaté que vers le mois de mars ou d'avril la disparition en était complète.

Quant à la racine d'aunée, il n'a pas encore été fait, que nous sachions, mention de cette particularité à son égard.

C'est une analyse de ces racines récoltées au mois de mars qui nous l'a fait connaître. Bien mieux, on peut l'observer même dans les racines desséchées du commerce. A plusieurs reprises, nous avons vainement tenté d'extraire de l'inuline de ces racines par le procédé ordinaire. C'est à peine si elles contenaient 5 p. 100 de cette fécule au lieu de 36 p. 100, la proportion normale, d'après les analyses de V. Rose et de John.

Il en est donc pour les racines d'aunée comme pour les topinambours; qu'elles soient laissées en terre, ou récoltées et conservées, elles subissent comme un complément de maturation, à la manière des fruits qui chez nous ne mûrissent qu'au fruitier; maturation qui a pour résultat la transformation soit partielle soit complète de l'inuline approvisionnée, pendant le temps variable que la dessiccation de ces racines met à s'opérer.

Les produits de cette transformation étudiés chez les topinambours, dont le suc peu chargé de matières extractives autres, se prête bien à ce genre d'analyse, ces produits, dis-je, sont représentés par une matière blanchâtre et visqueuse d'apparence gommeuse.

Braconnot et M. Boussingault en ont dans leurs analyses indiqué l'existence, mais sans la définir autrement. MM. G. Ville et Joulie en ont disjoint ce qu'ils ont appelé la *lévuline* (1), et M. Dubrunfaut (2), un sucre incristallisable particulier, optiquement neutre, analogue d'après lui, à celui qu'on trouve dans la fermentation du sucre interverti.

Ce sucre incristallisable et le sucre cristallisable de la canne, tels seraient pour M. Dubrunfaut les produits de la transformation de l'inuline dans les topinambours, dans l'intervalle de l'automne au printemps.

Les conclusions de nos recherches sur cette matière sont différentes :

1° Les topinambours peuvent ne plus contenir d'inuline, bien avant le mois de mars ou d'avril. Ce phénomène serait placé sous la dépendance des conditions climatologiques, qui sont variables d'une année à l'autre ;

2° Les produits de transformation de l'inuline sont : *principalement*, une modification soluble de l'inuline, lévogyre comme celle-ci, et un sucre incristallisable optiquement neutre, le sucre reconnu et étudié par M. Dubrunfaut ; *accessoirement*, du sucre de canne et des sucres intervertis dérivés partie du sucre cristallisable, partie du sucre Dubrunfaut ou *inulose*, ainsi que nous proposerons de l'appeler.

Notre inuline soluble répond par à peu près à la lévuline de MM. G. Ville et Joulie. C'est évidemment celle-ci moins les produits étrangers qui lui communiquaient un état gommeux et en marquaient l'action optique lévogyre.

On comprend comment la lévuline de ces chimistes et le sucre incristallisable de M. Dubrunfaut sont restés jusqu'ici confondus spécifiquement. Ces matières se confondaient aussi

(1) *Mon. scientif.*, an. 1866, p. 836.
(2) *Comptes rendus*, 1er sem., 1867, p. 764.

bien par l'identité des procédés d'extraction que leurs auteurs avaient fait connaître, que par la similitude des caractères principaux qui leur avaient été attribués.

La lévuline et l'inulose s'obtiennent simultanément, à l'état de pureté, par le procédé suivant, imité du procédé de MM. G. Ville et Joulie et de M. Dubrunfaut, quant au fond, mais s'en distinguant par certains détails opératoires, dans ce cas, d'une importance capitale, à en juger par les résultats.

Le suc des topinambours est évaporé au bain-marie, — après avoir été porté à l'ébullition pendant quelques instants, — en consistance sirupeuse épaisse.

Ce sirop est repris par un grand excès d'alcool à haut titre : 85° à 90°. Il y a séparation d'un produit visqueux et gommeux, abondant, insoluble dans l'alcool fort, soluble dans l'eau en toutes proportions. Ce produit ainsi dissous est déféqué au sous-acétate de plomb. La solution débarrassée de l'excès de plomb par SH est évaporée, au bain-marie, en consistance sirupeuse. Ce sirop déféqué est repris par l'alcool à 90°. Il est fait une troisième précipitation du produit gommeux ainsi séparé, redissous et traité au noir d'os. Il se présente alors sous la forme d'une matière gommeuse, très-compacte, d'un blanc laiteux, hygroscopique, d'une saveur douceâtre, sans odeur propre.

Dans cet état, redissous dans deux fois son poids d'eau distillée, il se dissocie, par l'action de l'alcool à 90° ajouté jusqu'à production de trouble laiteux, en lévuline qui ne tarde pas à former un précipité féculent et en inulose qui reste en dissolution. On obtient celle-ci en retirant l'alcool, évaporant le résidu de la distillation en consistance gommeuse et reprenant cet extrait par l'alcool à 90°. L'inulose ainsi isolée a l'aspect d'une glucose. Elle s'étire en longs cordons à reflets nacrés. Sa saveur est un peu sucrée, son odeur nulle.

Caractères distinctifs principaux de la lévuline et de l'inulose.

Lévuline.	Inulose.
Aspect de fécule.	Aspect du glucose,
Lévogyre.	Optiquement neutre,
Infermentescible.	Fermentescible.

L'une et l'autre sont sans action sur le réactif cupro-potassique. De part et d'autre, après l'inversion par l'acide chlorhydrique, action réductrice très-intense : production d'une lévulose.

D'après M. Dubrunfaut, l'inulose fermente sans perdre sa neutralité optique. D'après nous, cette fermentation fait apparaître à un certain moment une glucose lévogyre.

La lévuline et l'inulose sont-elles en réalité des produits de dédoublement de l'inuline, ou bien la lévuline n'est-elle qu'un intermédiaire de l'inuline à l'inulose? Cette question ne pourra être tranchée en toute rigueur scientifique, que lorsqu'il aura été démontré que ces deux substances se rencontrent toujours en proportions relatives liées par un rapport constant, invariable. Mais on ne peut méconnaître que l'opinion que nous avons émise sur ce point réunit tous les caractères d'une grande probabilité.

Toutes les données expérimentales relatives aux modifications que l'inuline subit par l'action combinée de la chaleur et de l'eau, telles que nos auteurs les rapportent, sont généralement revêtues de l'autorité scientifique des noms de Braconnot, Woskresensky, Mulder et Croockewil. Mais, sans être contradictoires, ces données sont diverses et peu explicites. En essayant de les vérifier, nous sommes arrivés à reconnaître certains faits restés à peu près inaperçus jusqu'ici et sur lesquels nous croyons devoir appeler l'attention des chimistes. Ils sont en relation évidente avec ceux dont il vient d'être question, dans le premier chapitre de ce travail.

Ainsi l'inuline en solution, maintenue pendant trente heures environ à la température de 100° sans ébullition, donne de la lévuline et de l'inulose mélangé de glucose d'inulose en grand excès.

Ce sucre est interverti à peu près complétement, à mesure qu'il se produit, par la réaction consécutive de l'eau à la température de l'ébullition, longtemps prolongée.

En résumé, les modifications artificielles de l'inuline par l'action combinée de l'eau et de la chaleur, se confondraient essentiellement avec les modifications que cette fécule est susceptible d'éprouver à l'état naturel.

Relation de quelques expériences sur les sels de manganèse;

Par M. A. Commaille, pharmacien-major.

Dans ce mémoire j'étudierai l'action des acides, aidée ou non de l'action réductrice de l'alcool, de l'éther et de l'électricité, sur le permanganate de potasse.

Quant aux sels de manganèse ainsi obtenus, ils ont donné le plus souvent des dissolutions incolores, même sous une grande épaisseur. Je pense donc, quoi qu'on ait dit, que les protosels de manganèse purs sont entièrement blancs.

N° 1. *Acide azotique et permanganate de potasse.* — A froid, il n'y a aucune réaction ; mais si l'on chauffe, il se forme un dépôt brun de sesquioxyde. Malgré l'acide azotique, l'acide permanganique est décomposé, comme il l'est à l'état libre, quand on le soumet à une température de + 60 à + 70°.

Si l'on ajoute un peu d'alcool et qu'on abandonne le tout à la température ordinaire, il se forme peu à peu un dépôt marron, puis, si l'on fait bouillir, *ou si l'on expose à une vive lumière solaire,* le précipité se redissout et la liqueur se décolore complétement. Si l'on a employé la chaleur, aussitôt que tout mouvement d'ébullition a cessé, il se produit subitement une vive effervescence avec un dégagement de gaz rutilant et d'une grande quantité d'éther azoteux. La liqueur contient de l'azotate de protoxyde.

En employant l'éther ainsi que l'acide azotique fumant et le permanganate en cristaux, on obtient encore un très-abondant précipité de peroxyde de manganèse, et quoique la température monte à + 35°, il ne se produit point de sel de protoxyde, qui se forme instantanément si l'on vient à verser un peu d'eau dans le mélange.

Si l'on plonge les deux électrodes d'une petite pile de Bunsen dans une dissolution aqueuse de permanganate de potasse, additionnée d'acide azotique et renfermée dans un tube en V, on voit bientôt apparaître un abondant dégagement de gaz aux deux pôles. La liqueur se décolore au pôle zinc et le pôle charbon se recouvre d'oxyde grenat, qui ne disparaît pas avec le

temps. Ce dépôt, dissous dans de l'acide chlorhydrique, donne du sesquichlorure de manganèse.

L'acide azotique n'entre pour rien dans cette réaction, car on observe le même dépôt avec la solution aqueuse de permanganate.

Si on ajoute au mélange d'acide et de permanganate un peu d'éther, la réduction est plus complète : il se dégage de l'oxygène ozonisé, un précipité marron se rassemble au pôle positif, tandis qu'au pôle négatif la liqueur se colore en vert; puis le dépôt se redissout et la liqueur finit par être incolore. Elle ne contient plus que du nitrate de protoxyde fort peu stable, puisqu'à l'air on voit le dépôt brun se reproduire.

N° 2. *Acide sulfurique et permanganate de potasse*.—On sait que quand on broie du permanganate de potasse dans l'acide sulfurique concentré, il y a production de liqueur *verte*, devenant *violette* si l'on étend l'acide de manière à ce qu'il devienne trihydraté.

Mais si l'on met dans un tube fermé quelques cristaux de permanganate et de l'éther, et si on y laisse tomber de l'acide sulfurique concentré, la réaction est des plus vives et l'éther s'enflamme; on obtient d'abord du sulfate manganique, puis du bioxyde de manganèse. Il se dégage des vapeurs acétiques, de l'adéhyde, et le résultat final est du sulfate de protoxyde.

Quand on fait traverser un mélange d'acide sulfurique étendu et de permanganate par un courant électrique, il se dégage beaucoup d'oxygène actif. La liqueur brunit d'abord, puis se décolore, sans conserver la moindre nuance rose.

N° 3. *Acide chlorhydrique et permanganate de potasse*. — Quand on verse de l'acide chlorhydrique fumant dans une solution étendue de permanganate de potasse, la liqueur devient verdâtre. L'ammoniaque la décolore sans formation de précipité.

Si on prend une dissolution concentrée de permanganate, il se dégage en quantité du gaz bleuissant énergiquement le papier ozonométrique. Il résulte un liquide très-foncé brun verdâtre, d'où l'eau précipite de l'oxyde soluble seulement dans un grand excès d'acide chlorhydrique. La liqueur surnageante contient du protochlorure de manganèse. Par l'ébullition la

liqueur brune devient d'un beau *vert;* elle contient alors du chlorure manganeux et du manganate de potasse.

La solution de permanganate dans l'acide chlorhydrique, traversée par un courant électrique, *donne un abondant dégagement d'hydrogène,* à peine s'il apparaît quelques rares bulles à l'autre pôle. La décoloration est complète après vingt quatre heures.

N° 4. *Acide iodique et permanganate de potasse.* — L'alcool donne à froid, dans un mélange d'acide iodique et de permanganate de potasse, un trouble considérable; en chauffant, on obtient un abondant précipité marron, et la liqueur se décolore. Si l'on continue à chauffer et si l'acide est en quantité suffisante, la liqueur prend une teinte rose violet et le précipité se dissout, puis elle se décolore de nouveau. En persistant dans l'emploi de la chaleur, on obtient finalement un précipité jaune sale, insoluble dans un excès d'acide iodique. La liqueur contient en dissolution un protosel de manganèse. Il s'est produit en outre un éther odorant, comme l'éther formique.

Le corps rouge pâle insoluble, décrit par Berzélius, n'est probablement pas l'iodate manganeux.

Avec l'éther, la réaction est bien plus vive qu'avec l'alcool, mais le résultat final est le même.

Par le courant électrique, il se dégage du gaz ozonisé avec production de précipité marron, et une partie du manganèse passe à l'état d'iodate manganeux.

N° 5. *Acide arsénieux et permanganate de potasse.* — D'après M. Girardin, l'acide arsénieux décolore les manganates et permanganates, il se forme de *l'arséniate de protoxyde de manganèse.*

Voici ce que j'ai observé : Quand on met de l'acide arsénieux en poudre dans une dissolution de permanganate, la réduction commence à froid et est activée par la chaleur. La liqueur qui se décolore complétement contient de *l'arséniate de potasse sans manganèse,* celui-ci s'étant déposé à l'état d'oxyde brun.

En ajoutant de l'alcool et en faisant bouillir, l'oxyde brun se dissout si l'acide arsénieux est en quantité suffisante, et il se produit alors seulement de l'arséniate de protoxyde de manganèse.

N° 6. *Acide oxalique et permanganate de potasse.* — Quand

on broie des cristaux d'acide oxalique et du permanganate, la réaction est des plus vives. Il y a dégagement d'acide carbonique et production de manganate vert.

Si l'on ajoute quelques gouttes d'eau, le magma, d'abord brun, devient complétement incolore par une simple exposition au soleil. On obtient le même résultat en projetant des cristaux d'acide oxalique dans une dissolution de permanganate.

Si l'on opère avec une solution extrêmement concentrée, on obtient un dépôt presque noir, que l'ébullition dissout, avec décoloration complète de la liqueur. Par le refroidissement, il se précipite de l'oxalate manganeux cristallin. Pendant l'ébullition, il se dégage de l'acide carbonique et de l'oxygène ozonisé.

La potasse a une action singulière sur cette solution incolore; un fragment de cette substance communique de suite à la liqueur *une teinte rosée;* mais dès que l'acide oxalique libre est saturé, le plus petit excès de potasse la redécolore instantanément, avec précipitation d'un peu d'oxyde brunissant à l'air.

Quand on fait réagir l'acide oxalique sur un composé oxygéné de manganèse, autre que MnO, il se dégage de l'acide carbonique.

Si l'on fait passer un *courant électrique* dans une dissolution de permanganate contenant de l'acide oxalique, la liqueur brunit d'abord, puis se décolore complétement. Dans ce cas, *il ne se dégage que de l'hydrogène*, et on ne voit apparaître ni acide carbonique ni oxygène.

N° 7. *Acide acétique et permanganate de potasse.* — A froid, la réaction est lente, même sous l'influence directe du soleil; mais si l'on chauffe, elle est immédiate, et la liqueur se décolore complétement.

Sous l'action du *courant électrique*, il se forme de l'acétate de potasse, et le manganèse forme un abondant dépôt d'oxyde brun. C'est à peine s'il se produit des traces de sel manganeux.

N° 8. *Acide tartrique et permanganate de potasse.* — Lorsqu'on broie ensemble de l'acide tartrique et du permanganate, on obtient une poudre violacée, qui devient brune par l'addition de quelques gouttes d'eau et d'un *blanc pur*, sans la moin-

dre teinte rosée, sous l'influence des rayons solaires directs.

Cette masse traitée par l'eau aiguisée d'acide azotique, qui dissout la crème de tartre, donne une liqueur absolument incolore.

Par le passage de l'électricité : abondant dégagement d'oxygène, dégagement moindre d'hydrogène, et en peu de temps décoloration complète.

N° 9. *Acide citrique et permanganate de potasse.* — L'acide citrique, aidé de la chaleur, décolore presque immédiatement une dissolution de permanganate; la liqueur ne garde point de teinte rosée.

Par le passage de l'électricité, il se produit comme ci-dessus du citrate manganeux.

N° 10. *Acide benzoïque et permanganate de potasse.* — Soit à froid, soit à chaud, on n'obtient qu'un abondant précipité d'oxyde brun.

En présence de l'alcool, la réaction commence à froid et est activée par la chaleur. Il en résulte un liquide parfaitement incolore, d'où il ne se précipite rien par le refroidissement. — Par le courant électrique abondant précipité brun. Il ne se produit que des traces de benzoate de manganèse.

N° 11. *Acide urique et permanganate de potasse.* — L'acide urique, aidé de la moindre chaleur, décolore presque instantanément une dissolution de permanganate. La liqueur incolore et limpide donne par le refroidissement un dépôt blanc et *amorphe* : ce n'est donc pas de l'allantoïne. Mais il est probable qu'il ne s'est point produit d'urate manganeux, l'acide urique donnant si aisément des dérivés au contact des corps oxydants.

Remarque. Ainsi, dans deux cas, sous l'influence de l'électricité, le gaz qui s'est dégagé est de l'hydrogène sans oxygène. Ces cas sont : 1° avec le permanganate en dissolution dans l'acide chlorhydrique; il s'est d'abord dégagé de l'ozone avant la fermeture du courant; 2° avec le permanganate et l'acide oxalique : ici encore, quand il n'y a point de courant électrique, il se dégage de l'oxygène ozonisé.

Sur la mélassimétrie;

Par M. Maumené.

La méthode proposée pour évaluer la *richesse productive* d'un sucre brut consiste à déterminer d'abord la *richesse réelle* par le saccharimètre ou d'autres moyens et à déduire de cette richesse réelle la proportion de mélasse mesurée, non pas directement, mais par une détermination des sels que contient le sucre et un calcul de la quantité de ce sucre que les sels ont le grand inconvénient de retenir dans la masse incristallisable après raffinage.

La détermination des sels a été d'abord exécutée par une simple incinération. Cette opération présente des difficultés bien connues, et je n'ai pas besoin d'insister sur les inconvénients qui en résultent. Les fabricants et les raffineurs ne savent que trop quels embarras leur ont causés les divergences des analyses faites par cette méthode avec des soins également habiles.

On a cru remédier à ces inconvénients par une modification très-simple; au lieu de brûler le produit naturel, on y ajoute une certaine quantité d'acide sulfurique concentré avant de le calciner. Les sels modifiés par cette addition sont convertis en sulfates et à l'aide d'un coefficient particulier, on en déduit la quantité de matière incristallisable.

Ni l'une ni l'autre de ces méthodes ne donne, à beaucoup près, satisfaction aux justes exigences des relations commerciales, et on lira, j'espère, avec intérêt les remarques et la description d'un procédé sur lesquels je crois devoir appeler l'attention des fabricants et des chimistes.

La pensée de mesurer le rendement d'un sucre en déduisant de sa richesse réelle une fraction correspondante à la quantité des sels est loin d'avoir une précision absolue. Tous les sels ne sont pas nuisibles à la cristallisation du sucre : parmi ceux qui retiennent l'eau avec la plus grande force, ceux qu'on appelle déliquescents, et qui, par leur nature organique, doivent être envisagés comme très-analogues à ceux de la betterave (ou de la canne), je citerai l'acétate de potasse; avec 50 grammes de ce sel

j'ai fait dissoudre 200 grammes de sucre candi dans 400 gramme d'eau à peu près. J'ai soumis ce liquide à l'évaporation, tantôt au bain-marie, tantôt sur un feu doux, et toujours, au milieu du sirop formé par l'acétate, on voit cristalliser le sucre en entier, ou au moins presque en entier, car on isole plus de 199 grammes de cristaux égouttés sur une brique.

Il faut donc attacher un grand prix à mesurer, non pas les sels dans leur ensemble, mais ceux d'entre eux qui nuisent réellement à la cristallisation, c'est-à-dire les chlorures, et c'est un premier point sur lequel je vais insister tout à l'heure.

Mais il faut auparavant signaler une autre condition très-utile à remplir dans la détermination de la *richesse productive* d'un sucre : il faut évaluer la quantité de *sucre inverti* dont ce sucre est déjà imprégné, car ce sucre inverti, déjà incristallisable par lui-même, a le grave inconvénient de donner, sous l'influence de la chaux, un mélange de combinaisons très-colorées dont on ne se débarrasse que par un travail où la chaux et le noir font perdre une certaine quantité du sucre cristallisable. L'évaluation du sucre inverti n'est pas moins nécessaire que celle des chlorures, comme on le comprend, à l'extrême évidence, en se reportant aux observations contenues dans mes notes récentes sur le sucre inverti.

Mesurer le sucre inverti n'est pas chose facile. Jusqu'à ce que la nature de ce sucre nous soit connue, ainsi que la manière dont il se modifie par l'eau, les alcalis et la chaleur, on ne pourra tracer une marche sûre pour sa détermination exacte. Le procédé de M. Payen, modifié par M. Dumas, le lavage avec de l'alcool saturé, paraît aujourd'hui le seul moyen d'obtenir à son égard des renseignements un peu précis. Je crois qu'il est bon de ne pas les négliger, et si je n'insiste pas, c'est que j'espère être bientôt en mesure de définir exactement le sucre inverti dont il sera possible alors de bien mesurer l'influence.

Il est beaucoup plus facile de déterminer les chlorures et je reviens, à leur sujet, au but principal de cette note, qui est d'indiquer un procédé simple, rapide et très-sûr, pour cette détermination.

Je voudrais éviter toute apparence de critique, et je me

bornerai à dire brièvement : les procédés employés se réduisent à trois :

1° Incinération pure et simple;

2° Incinération et titrage alcalimétrique;

3° Incinération sulfurique.

Le premier moyen a l'inconvénient (très-difficile à éviter) d'offrir aux chlorures les meilleures conditions de perte. De là les différences quelquefois si grandes entre les analyses d'un même produit par des expérimentateurs différents.

Le deuxième rattache la mesure des chlorures à une donnée dont il est facile de faire une détermination exacte, mais qui n'a pas un lien rigoureux avec le but à atteindre.

Le troisième ne met pas à l'abri des pertes et n'offre aucune garantie contre la confusion des chlorures avec les autres sels qui sont loin, comme je l'ai déjà dit, d'avoir une influence aussi fâcheuse.

Ce qu'il faut obtenir et ce que fournit très-nettement le procédé qu'on va lire, c'est une évaluation très-sure du poids total des sels et une distinction complète des chlorures, qui ont seuls une action véritablement décisive. Voici comment on peut parvenir à fixer ces deux points dans une seule opération des plus précises, des moins coûteuses, et j'ajoute des plus faciles pour les personnes habituées aux travaux de laboratoire.

Il suffit d'appliquer aux sucres un mode de calcination très-analogue à l'un de ceux qu'on emploie pour les analyses organiques, il suffit de les *brûler dans un courant d'oxygène.*

Voici la marche à suivre : on brûle une certaine quantité de sucre dans une petite chaudière de fonte (bien lavée à l'eau bouillante). En opérant par 25 grammes chaque fois, on peut, sans aucune perte, calciner jusqu'à 1 kilogramme de sucre ou seulement 500 grammes, et les convertir en charbon : il n'est pas nécessaire d'aller au delà d'une simple carbonisation d'abord; on peut s'arrêter aussitôt que la masse, après son boursouflement, cesse de donner de la flamme : le charbon poreux, déjà formé, blanchit légèrement en quelques points : sans plus attendre, on verse 25 grammes de sucre, et l'on continue ainsi jusqu'à la carbonisation complète du kilogramme ou des 500 grammes à analyser.

Cette opération exige : 1° *le poids du sucre;* rien de plus simple. On prendra de 500 grammes à 1 kilogramme, comme je viens de le dire. On pourrait même prendre un peu moins; mais les garanties de précision seront plus grandes dans ces limites; 2° le poids du *sucre charbonneux;* rien de plus facile encore, car la calcination n'exige aucune méthode : la seule condition à remplir est de ne rien perdre, et cette condition, tout le monde l'obtiendra facilement dans une petite bassine de fonte de la capacité d'un litre à un litre et demi. On remue la masse charbonneuse avec une petite tige de fer qu'on pose toujours sur une assiette, et dont on détache le charbon, à la fin, pour le faire tomber dans la masse principale, c'est-à-dire dans la bassine de fonte. — Pendant le refroidissement, on broie le sucre charbonné, dans la bassine elle-même, pour en bien mêler toutes les parties, et l'on pèse avec soin : 100 grammes de sucre donnent de 45 à 55 grammes de *sucre charbonné.*

On procède alors à la deuxième partie de l'opération, à la véritable analyse qui exige toutes les précautions habituelles.

Un tube de verre, à analyse organique, de 20 à 25 centimètres de long, est effilé à une de ses extrémités : on pousse intérieurement dans l'effilure un petit tampon d'amiante, et ensuite, vers le milieu du tube, une petite nacelle de porcelaine contenant 1 à 2 grammes de *sucre charbonné* pesé au milligramme. On place le tube dans une gouttière, ou demi-cylindre en tôle de même longueur (et 1 millimètre épaisseur), placée sur les supports d'un fourneau ordinaire d'analyse orgaque. A l'extrémité ouverte du tube on adapte, par un bouchon, le tube de verre abducteur d'oxygène préparé à l'avance, dans un réservoir, et qu'on amène sur le sucre charbonné par les moyens de mouvement et de purification bien connus.

Aussitôt que l'oxygène pur a rempli le tube de calcination, on allume le gaz sous la gouttière, et bientôt le sucre charbonné prend feu : de la partie voisine de l'effilure la combustion continue jusqu'à l'autre bout de la nacelle, et est terminée en quelques instants.

Or, voici le résultat de cette méthode : La combustion est assez complète pour donner des sels purs : il reste une petite quantité de matière noire qu'on croirait au premier abord du

charbon échappé à l'oxygène par suite de son immersion dans les sels *fixès* de la nacelle ; mais cette matière est métallique et appartient au véritable résidu. D'un autre côté, les chlorures *volatils* à une chaleur rouge sont parfaitement séparés, quoiqu'en partie seulement, et tapissent la voûte du tube du côté de l'effilure en une neige parfaitement blanche facile à séparer.

Après refroidissement, on pèse le tube : la calcination dans l'oxygène a fait disparaître sous forme de vapeur d'eau et de vapeur ou gaz carbonique, ou, enfin, de vapeur oxyde d'azote, toute la partie *organique* du sucre charbonné. Ce qui reste représente les sels, non pas tels qu'ils existaient dans le corps sucré examiné, mais tels que les laisse une combustion pendant laquelle sont détruits, non-seulement les acides organiques, mais l'acide azotique, dont la présence dans les mélasses a été tant de fois signalée.

La différence des deux poids du tube, avant cette combustion et après, donne donc le poids des sels ; mais il ne faut pas oublier que l'effet de la combustion a été une modification considérable après laquelle il ne reste que la partie minérale dont l'oxygène et une très-forte chaleur ne peuvent plus changer la nature.

Il serait fort important de ne pas s'en tenir à cette indication *partielle* et de chercher un moyen pratique pour évaluer les sels dans leur état normal. Une telle recherche paraît aujourd'hui presque impossible ; au moins ne voit-on pas de procédé simple, à beaucoup près. Mais on n'a pas, que je sache, étudié la question de ce point de vue. Et certainement la peine ne serait pas sans récompense.

Dans l'état actuel, il serait donc préférable de renoncer à la combustion dans l'air pour déterminer les sels ou plutôt leur partie minérale. Il est à peu près certain que les sels organiques n'ont aucune influence, puisque l'acétate de potasse n'en a pas une sensible, comme je l'ai démontré : on peut donc renoncer à une détermination qui, d'ailleurs, ne les fait point connaître. En second lieu, parmi les sels minéraux, les chlorures seuls ont un grand intérêt, et la combustion dans l'air n'est pas indispensable pour les apprécier.

Des propriétés de l'acide iodique;

Par M. Alf. Ditte.

J'extrais d'un travail complet sur l'acide iodique et ses composés quelques réactions qui m'ont paru nouvelles et intéressantes.

I. *Acide iodique anhydre.* — L'acide iodique anhydre est une poudre blanche, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et les essences hydrocarbonées; sa densité à zéro est 4,487, son coefficient de dilatation entre zéro et 51 degrés est 0,000066. C'est une matière dont les propriétés oxydantes sont très-énergiques.

L'hydrogène n'agit pas sur l'acide iodique à la pression ordinaire, même à 300 degrés, température à laquelle il se décompose. En opérant à 250 degrés, dans un tube scellé, la pression de l'hydrogène atteint $1^{atm},9$ environ; il se forme de l'eau, de l'iode, et l'hydrogène disparaît. La réaction se produit à la pression ordinaire en présence de la mousse de platine dont le rôle est ici d'augmenter la pression du gaz en le condensant à son intérieur.

L'oxyde de carbone est sans action à froid, mais quand on échauffe avec une lampe un des points de l'acide iodique, sa réduction commence avec production d'iode et d'acide carbonique. La chaleur dégagée suffit, quand le courant gazeux n'est pas très-lent, pour que la réaction continue d'elle-même, mais sans incandescence, et que l'acide iodique soit entièrement décomposé.

L'acide sulfureux passant sur de l'acide iodique légèrement chauffé le réduit avec production de vapeurs d'iode et d'acide sulfurique anhydre. L'acide iodique non encore attaqué se colore en jaune citron et retient alors un peu d'iode et d'acide sulfurique anhydre; mais cette matière jaune, abandonnée dans un vase fermé, redevient blanche, tandis que l'iode qu'elle renferme se sépare en cristaux. Sa composition, variable avec la température à laquelle on a porté la masse, ne correspond pas à la formule $5IO^5, SO^3$ de Kännerer, et quand on main-

tient assez longtemps le courant de gaz sulfureux, on n'obtient que de l'iode et de l'acide sulfurique anhydre.

L'action de l'hydrogène sulfuré est très-énergique, elle a lieu à froid et s'accompagne d'un degagement considérable de chaleur, quelquefois de lumière. Dès la première arrivée du gaz l'acide iodique se colore fortement, et les produits de la réaction sont de l'iode, du soufre, de l'acide iodhydrique et de l'eau.

L'acide chlorhydrique gazeux décompose également à froid l'acide iodique anhydre avec production de chaleur ; on obtient de l'eau et du trichlorure d'iode. Quand l'acide iodique est en excès, il retient l'eau formée, et le chlorure d'iode se condense en cristaux orangés dans les parties froides de l'appareil.

L'action du gaz ammoniac enfin, nulle à la température ordinaire, devient très-vive quand on chauffe légèrement l'acide iodique et dégage assez de chaleur pour se continuer d'elle-même ; la réduction est complète et donne naissance à de l'eau, tandis que de l'azote et de l'iode se séparent.

II. *Acide iodique hydraté.* — L'acide iodique monohydraté est un corps solide, incolore, transparent, dont les cristaux, étudiés par MM. Schabus, Rammelsberg et Marignac, dérivent d'un prisme rhomboïdal droit. On a décrit deux hydrates de l'acide iodique $IO^5,\frac{1}{3}HO$ et IO^5,HO. En étudiant la tension de la vapeur d'eau que dégage l'acide iodique à une température donnée, par la méthode qu'ont suivie M. Debray, dans l'étude de la dissociation du carbonate de chaux et des sels hydratés, et M. Isambert, dans celle des chlorures ammoniacaux, j'ai constaté que quelle que soit la quantité d'acide anhydre que l'on mélange à l'acide monohydraté, la tension de l'eau est toujours la même à une température déterminée; cette tension est donc indépendante de la quantité d'acide iodique anhydre, elle est d'ailleurs la même qu'avec l'acide monohydraté; par conséquent, l'acide $IO^5,\frac{1}{3}HO$ n'existe pas, et l'hydrate IO^5,HO est la seule combinaison de l'acide iodique anhydre avec l'eau.

L'acide iodique monohydraté a pour densité 4,629 à zéro ; son coefficient de dilatation entre zéro et 51 degrés est égal à 0,000237. Il est facilement soluble dans l'eau, sans varia-

tion sensible de température, en donnant un liquide limpide et lourd qui bout à 104 degrés sous la pression de 760 millimètres et dont la densité à 12°,5 est 2,842.

Les métalloïdes décomposent, pour la plupart, la solution aqueuse, en s'emparant de l'oxygène et mettant l'iode en liberté.

Lorsque l'on plonge un morceau de phosphore dans une dissolution concentrée d'acide iodique, il devient immédiatement brun à la surface, la liqueur se colore, la température s'élève, le phosphore fond, et bientôt, l'échauffement de la masse devenant très-considérable, d'abondantes vapeurs d'iode se dégagent, le phosphore disparaît en entier, et l'on trouve, dans la liqueur refroidie et limpide, des cristaux d'iode et de l'acide phosphorique en dissolution.

La réaction est la même, quoique moins vive, avec une liqueur étendue, mais si diluée qu'elle soit, le phosphore la décompose; il donne alors des acides phosphoriques et iodhydriques, et l'acide iodique est réduit entièrement.

Le phosphore rouge agit également à froid sur l'acide iodique concentré, la liqueur qui s'échauffe beaucoup dégage des quantités considérables de vapeur d'iode, et retient de l'acide phosphorique dissous. La décomposition, d'autant moins énergique que la liqueur est plus étendue, s'accomplit toujours avec formation d'acide phosphorique, tandis que l'iode est mis en liberté.

Quand on met une solution concentrée d'acide iodique en contact avec de l'arsenic en poudre, la réaction est instantanée, une élévation considérable de température se manifeste, et de l'iode se dégage pendant que l'arsenic se transforme entièrement en acide arsénique. La liqueur, même très-étendue, est toujours attaquée à froid, comme le prouve sa coloration par suite de l'iode mis en liberté. Si l'arsenic est en gros fragments, et en excès par rapport à l'acide iodique, l'action ne commence que vers 30 degrés et une portion de l'arsenic passe à l'état d'acide arsénieux.

Ces réactions du phosphore et de l'arsenic s'effectuent facilement en donnant des produits simples : je compte en profiter pour déterminer la chaleur de combustion de l'iode.

Le charbon n'agit pas sur l'acide iodique concentré et bouillant, mais quand on chauffe dans un tube scellé un mélange d'acide iodique et de charbon en poudre, ce dernier peut être oxydé entièrement. J'ai opéré sur les diverses variétés du carbone; elles m'ont donné les résultats qui suivent :

Le charbon de bois purifié, en le soumettant à l'action du chlore et le lavant longtemps, puis chauffé à 160 degrés, se transforme tout entier en acide carbonique. Il reste de l'iode sous forme d'un culot fondu.

Le charbon de sucre disparaît entre 175 et 180 degrés, en donnant de l'iode et de l'acide carbonique. Il en est de même du noir de fumée calciné.

Le charbon compacte des cornues à gaz donne à 180 degrés de l'acide carbonique, de l'iode et des traces d'une matière blanche insoluble dans l'alcool.

Le coke du commerce donne le même résultat avec un résidu plus considérable; cette matière blanche, d'autant plus abondante que le charbon est plus impur, provient de l'action de l'acide iodique sur les cendres; elle contient de l'acide iodique, de l'alumine, de la chaux avec un peu de magnésie, de la silice et de l'oxyde de fer.

La houille à 180 degrés produit de l'acide carbonique et dégage de l'iode; la liqueur reste colorée en brun.

L'anthracite se dissout vers 210 degrés, avec production d'acide carbonique et du résidu provenant des cendres

Le graphite pur n'est attaqué que lentement et vers 240 degrés, en donnant de l'iode et de l'acide carbonique. Il faut un grand excès d'acide iodique, et prolonger longtemps son action pour que le graphite disparaisse en entier.

Enfin, le diamant résiste absolument, même à 260 degrés.

En résumé, toutes les variétés de carbone, sauf le diamant, décomposent l'acide iodique au-dessous de 260 degrés, en passant à l'état d'acide carbonique et mettant l'iode en liberté.

Le bore amorphe, mis en contact avec l'acide iodique, le décompose à 40 degrés environ, en donnant de l'acide borique et de l'iode. Cette réaction est remarquable, les autres acides, même l'acide nitrofluorhydrique, n'agissant pas sur le bore dans ces circonstances. Le bore cristallisé disparaît totalement

quand on le chauffe à 200 degrés avec l'acide iodique; il se transforme en acide borique, tandis que l'iode est séparé.

Le silicium amorphe est difficilement attaqué; à 250 degrés seulement il passe à l'état de silice en dégageant de l'iode. L'action est la même, mais beaucoup plus lente, quand le silicium est cristallisé.

Les carbures d'hydrogène peuvent s'oxyder sous l'influence de l'acide iodique. N'ayant pas terminé l'étude de leur action, je dirai seulement quelques mots de ces composés.

L'acétylène n'est pas attaqué à froid; on ne constate du moins aucune action en l'espace de quelques jours, mais lorsqu'on chauffe vers 220 degrés dans un tube plein de gaz acétylène un mélange de deux dissolutions d'acétylène et d'acide iodique, ce gaz est oxydé, donne de l'acide carbonique, et l'on trouve parfois un peu d'acide acétique dans la liqueur. Ce dernier se transforme d'ailleurs en acide carbonique sous l'influence de l'acide iodique en excès.

La benzine n'est pas attaquée à 100 degrés par l'acide iodique anhydre; à 220 degrés elle donne de l'acide carbonique et de l'eau.

Iodhydrates et chlorhydrates d'éthylène et de propylène monobromés;

Par M. E. Reboul.

Dans une précédente communication, j'ai montré qu'en s'unissant à l'éthylène et au propylène bromés, l'acide bromhydrique produisait, suivant son état de concentration, des bromhydrates ou des bromures isomères. L'acide iodhydrique donne lieu à des phénomènes du même ordre, avec cette différence que la production des composés isomères n'est plus une question de concentration, mais de température. Quant à l'acide chlorhydrique, il ne fournit avec l'éthylène bromé que le chlorhydrate correspondant, tandis qu'avec le propylène bromé il ne donne que du chlorobromure de propylène.

Action de l'acide iodhydrique.

A froid, l'acide iodhydrique en solution aqueuse saturée à + 4 degrés se combine assez rapidement avec l'éthylène bromé. Au bout de six à sept jours, la transformation est presque complète; si l'on a placé le mélange à l'abri de la lumière, on trouve au fond du vase une couche parfaitement incolore d'iodhydrate que surnage une couche à peine colorée d'acide iodhydrique. La couche inférieure séparée et distillée donne quelques gouttes d'éthylène bromé inaltéré et se résout presque en entier en un liquide qui passe de 140 à 142 degrés, en se colorant à peine par suite d'une trace d'iode mise en liberté.

L'*iodhydrate d'éthylène bromé* (1) G^2H^3Br,HI, est un liquide lourd, d'une densité de 2,50 à la température de + 1 degré. Il bout à 141-142 degrés, sous la pression de $0^m,735$. Traité par la potasse alcoolique ou l'éthylate de soude, il perd HI et régénère l'éthylène bromé.

L'acide iodhydrique concentré (solution saturée à + 4 degrés) n'agit point à chaud comme à froid. Chauffé avec de l'éthylène bromé à 100 degrés en vase clos, l'union s'effectue rapidement et l'on obtient un *mélange* d'iodhydrate d'éthylène bromé et d'iodobromure d'éthylène. Ce mélange qui occupe la partie inférieure et la solution d'acide iodhydrique qui la surnage sont fortement colorés par de l'iode. Soumis à la distillation fractionnée, on en retire l'iodhydrate précédent (environ la moitié), puis le point d'ébullition s'élève peu à peu jusqu'à 160 degrés, moment où passe l'iodobromure en se décomposant notablement à la distillation.

L'iodobromure d'éthylène, G^2H^4BrI, a une densité de 2,70 à la température + 1 degré. Il distille vers 160 degrés en se décomposant partiellement et donnant de l'iode libre qui colore fortement le produit condensé.

---

(1) 0,6335 ont fourni $1^{gr},137$ bromure et iodure d'argent. La formule G^2H^3Br, HI exige $1^{gr},140$.

0,805 ont donné $1^{gr},446$ bromure et iodure d'argent. La formule exige $1^{gr},449$.

Étendue du tiers de son volume d'eau, la solution concentrée d'acide iodhydrique, agit à 100 degrés comme la solution saturée elle-même et fournit un mélange d'iodhydrate et d'iodobromure; seulement la transformation s'effectue plus lentement. Ainsi, à chaud, formation simultanée des deux composés isomères, quelle que soit la concentration de l'acide; à froid, au contraire, production de l'iodhydrate seul.

L'*iodhydrate de propylène bromé* (1), C^3H^5Br,HI, se produit comme son homologue inférieur par le contact à froid de l'acide iodhydrique concentré avec le propylène bromé. La combinaison s'effectue plus lentement. C'est un liquide de densité de 2,20 à 11 degrés, bouillant à 148 degrés, en se décomposant légèrement à la distillation et que la potasse dédouble en acide iodhydrique et éthylène bromé.

Action de l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique, même très-concentré (solution saturée à zéro), ne paraît pas agir à froid sur l'éthylène bromé, ou, du moins, ne le fait qu'avec une lenteur extrême. Au bout de huit jours de contact il n'y a pas en effet de fixation sensible. A 100 degrés, au contraire, au bout de quarante-huit heures de chauffe, quoique la plus grande partie de l'éthylène bromé reste inaltérée, il est possible de retirer du produit, par la distillation, une petite portion de chlorhydrate d'éthylène bromé sans chlorobromure. Le résultat est indépendant de l'état de concentration de l'acide; soit qu'on emploie un acide saturé, marquant 26°,5 à l'aréomètre de Baumé, soit qu'on prenne un acide moins riche, marquant 22 degrés Baumé, comme l'acide du commerce, on n'obtient que le chlorhydrate.

Le *chlorhydrate d'éthylène bromé* (2), C^2H^3Br,HCl, est un

(1) 0,806 ont fourni 1gr,360 bromure et iodure d'argent. Théorie : 1gr,369.
0,655 ont donné 1gr,107 bromure et iodure d'argent. Théorie : 1gr,112.

(2)

	Expérience. I.	Expérience. II.	Théorie.
Carbone	16,9	16,8	16,7
Hydrogène	3,0	2,9	2,8

0,678 ont fourni 1gr,560 chlorure et bromure d'argent. La formule exige 1gr,555.

liquide incolore d'une densité de 1,61 à la température de 14 degrés. Il bout à 81-82 degrés, c'est-à-dire à peu près comme le chlorure d'éthylène. La potasse ou l'alcool sodé ne lui enlève pas sa molécule d'acide chlorhydrique pour régénérer l'éthylène bromé; c'est une molécule d'acide bromhydrique qui est soustraite, et il se forme de l'éthylène chloré.

Avec le propylène bromé, l'acide chlorhydrique, soit à 26°,5, soit à 22 degrés Baumé, ne donne à 100 degrés qu'un seul produit, comme avec l'éthylène bromé; mais, chose remarquable, ce n'est point le chlorhydrate qui se forme, mais du chlorobromure de propylène (1). Ce liquide, d'une densité de 1,62 à la température de + 16 degrés, bout sans décomposition à 112-113 degrés.

Il résulte donc de ces faits et de ceux que j'ai publiés dans une note précédente que les hydracides, en s'unissant aux dérivés monobromés de l'éthylène et du propylène, peuvent donner lieu à deux séries de combinaisons isomériques dans des conditions qui sont fort voisines. Avec l'acide bromhydrique, c'est une question de concentration; avec l'acide iodhydrique, une affaire de température; avec l'acide chlorhydrique enfin, on n'obtient qu'un produit, il est vrai, mais c'est un chlorhydrate pour l'éthylène bromé, tandis que, pour le propylène bromé, c'est un chlorobromure.

---

(1) Le chlorhydrate devrait bouillir à 30 degrés environ au-dessous du bromhydrate qui bout à 122 degrés, c'est-à-dire vers 92 degrés; car la différence doit être la même qu'entre le chlorhydrate d'éthylène bromé (81 degrés) et le bromhydrate correspondant (110 degrés). En second lieu, le bromhydrate de propylène bromé (122 degrés) bouillant à 12 degrés au-dessus du bromhydrate d'éthylène bromé (110 degrés), le chlorhydrate de propylène bromé devrait bouillir à 12 degrés environ plus haut que son homologue dans la série de l'éthylène qui bout à 81 degrés, ce qui donne 93 degrés. Le composé en question bout donc 20 degrés plus haut que le chlorhydrate, ce qui concorde bien avec le point d'ébullition théorique du chlorobromure.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur la tribromhydrine;

Par M. L. Henri.

On admet généralement, d'après les expériences de M. Berthelot, que le liquide, bouillant à 180 degrés, formé par l'action du pentabromure de phosphore sur la dibromhydrine ou sur l'épibromhydrine est la tribromhydrine, et que ce corps est isomérique avec le tribromure d'allyle, composé solide au-dessous de 16 degrés, bouillant entre 217 et 218 degrés, et que M. Wurtz a obtenu en traitant l'iodure d'allyle par le brome. Diverses raisons théoriques, que je mentionne dans mon mémoire, et parmi lesquelles je me borne à signaler ici l'identité de la trichlorhydrine et du trichlorure d'allyle (Oppenheim), m'ont porté à douter de l'isomérie dont il s'agit.

L'expérience a justifié mes doutes et pleinement confirmé mes prévisions concernant l'identité du tribromure d'allyle et de la tribromhydrine.

J'ai préparé la tribromhydrine à l'aide du pentabromure de phosphore et de la dibromhydrine *bien pure* (1).

Il est inutile de nous arrêter aux détails de la réaction.

(1) Ces deux corps ont été employés en quantités proportionnelles à leurs poids moléculaires; on laisse tomber goutte à goutte la dibromhydrine sur le pentabromure.

La dibromhydrine a été obtenue, d'après le procédé de M. Berthelot, par l'action du tribromure de phosphore sur de la glycérine sirupeuse; on fait arriver petit à petit le tribromure dans la glycérine, légèrement chauffée au commencement de l'opération.

De 1600 grammes environ de tribromure que j'ai fait réagir sur 1500 grammes de glycérine en trois opérations, j'ai retiré au delà de 800 grammes de dibromhydrine brute.

A la suite des rectifications nécessaires pour obtenir la dibromhydrine à l'état de pureté, j'ai retiré de ce produit brut, une certaine quantité d'un liquide plus dense que l'eau, bouillant au-dessous de 100 degrés. Cette portion est en majeure partie du bromure d'allyle C^3H^5Br.; après un traitement par la potasse caustique pour détruire l'acroléine, j'ai pu retirer environ 80 grammes de bromure, bouillant vers 70 degrés; on voit que, sans

L'oxybromure de phosphore a été décomposé par l'eau, et le produit brut a été ensuite agité avec une solution de carbonate sodique pour le débarrasser de l'acide bromhydrique. Il reste, à la suite de ce traitement, un liquide huileux, fortement coloré en rouge brun, très-dense, au-dessus duquel surnage le chlorure de calcium. Après dessiccation, ce produit a été distillé.

Sous l'action de la chaleur, il commence par noircir; pendant toute la durée de la distillation, il se dégage abondamment de l'acide bromhydrique (1), le thermomètre monte rapidement à 200-210 degrés, point où le liquide commence à passer pour demeurer fixe pendant toute la durée de l'opération entre 218 et 221 degrés; à la fin, la température indiquée par le thermomètre s'élève notablement; il reste dans la cornue un résidu charbonneux assez peu considérable.

Le liquide distillé, fortement chargé d'acide bromhydrique, est presque incoloré; après l'avoir de nouveau débarrassé de cet acide par le carbonate sodique, puis desséché soigneusement, il a été soumis à une nouvelle rectification; il a passé alors sans décomposition à 219-221 degrés.

L'analyse de ce produit, faite par notre préparateur M. le Dr B. Radziszewski, a donné les résultats suivants :

I. 0gr,3448 de substance ont fourni 0gr,6900 de bromure d'argent.

II. 0gr,3380 ont donné 0gr,6758 de bromure argentique.

		Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^3	36	12,81		
H^5	5	1,78	»	»
Br^3	240	85,40	85,16	85,12
	281	100,00		

être notable, la quantité de ce produit qui se forme est très-appréciable.

La formation du bromure d'allyle, dans ces circonstances, est due sans doute, comme celle de l'iodure d'allyle dans l'action des iodures de phosphore sur la glycérine, à la destruction par la chaleur, vers la fin de la première distillation, d'une petite quantité de tribromhydrine qui se formerait comme produit accessoire.

(1) Cet acide bromhydrique est dû sans doute à la décomposition, par la chaleur, des éthers bromophosphoriques de la glycérine; éthers formés par suite de la réaction de l'oxybromure de phosphore sur la dibromhydrine.

Ainsi préparée, la tribromhydrine présente des propriétés identiques à celles du tribromure d'allyle.

Elle constitue, à la température ordinaire, un liquide neutre, d'une odeur faible éthérée, non désagréable, incolore, d'une densité de 2,407 à + 10 degrés, insoluble dans l'eau, bouillant à 219-220 degrés.

Ce corps se prend par le froid en cristaux fins prismatiques, allongés, fusibles entre 16 et 17 degrés (1). La potasse caustique l'attaque dans les mêmes conditions que le tribromure d'allyle, et donne les mêmes produits que l'on obtient avec celui-ci.

Je les ai chauffés l'un et l'autre avec de la potasse caustique en fragments, dans une cornue plongée dans un bain d'huile; une réaction très-vive se manifeste vers 140-150 degrés, le produit distillé se compose d'une couche aqueuse et d'une couche plus dense d'un liquide huileux; celui-ci bout, en majeure partie, vers 145 degrés, et *paraît* être un mélange d'épibromhydrine (C^3H^5)BrO; bouillant à 138-140 degrés, et d'épidibromhydrine $C^3H^4Br^3$, bouillant à 150-152 degrés (2).

Je me propose de revenir plus tard sur cette réaction; mais je constate, dès à présent, que la tribromhydrine et le tribromure d'allyle se comportent de la même manière sous l'action de la potasse caustique.

Je ferai remarquer, en finissant, que M. Berthelot mentionne dans son mémoire, parmi les produits de l'action du pentabromure de phosphore sur la dibromhydrine, à côté de sa tribrom-

---

(1) De même que le tribromure d'allyle, la tribromhydrine présente à un haut degré le phénomène de la surfusion; elle peut rester longtemps liquide au-dessous de 16 degrés, mais elle se prend en une masse solide lorsque l'on y projette une parcelle d'un cristal déjà formé de la même substance ou même de tribromure d'allyle : cette particularité montre bien l'identité de ces deux corps.

(2) Un dosage du brome dans la portion bouillant vers 145 degrés nous a donné 71,40 pour 100 de brome : c'est à peu près la moyenne entre l'épibromhydrine et l'épidibromhydrine :

C^3H^5BrO. . . .	Br = 58,39 p. 100. . .	Ébullition	138-140
$C^3H^4Br^2$.. . . .	Br = 80,00 p. 100. . .	—	158-152
Moyenne. .	69,19		145

hydrine (bouillant vers 180 degrés), un produit bouillant vers 210 degrés, et qu'il regarde comme un hydrate de celle-ci. Voici comment il s'exprime :

« Il passe, vers 210 degrés, un composé particulier $C^6H^7Br^3O^2$, lequel peut être regardé, soit comme un hydrate de tribromhydrine $C^6H^5Br^3 + 2HO$, soit comme un bromhydrate de dibromhydrine $C^6H^6Br^2O^2 + HBr$.

L'hydrate de tribomhydrine volatil vers 210 degrés est de même décomposé par l'oxyde d'argent humide, à 100 degrés, avec régénération de glycérine.

« Il renferme

C.	12,2
H.	2,7
Br.	79,0

« La formule $C^6H^5Br^3 + 2HO$ exige

C.	12,0
H.	2,3
Br.	80,0

Je crois qu'il ne peut y avoir de doute sur la nature de ce produit. C'est la tribromhydrine elle-même, non encore parfaitement pure.

Sur la trichlorhydrine et ses isomères;

Par M. Berthelot.

1. Entre les problèmes d'isomérie, si nombreux en chimie organique, il n'en est guère de plus intéressants que ceux qui concernent la trichlorhydrine. Ce composé a été préparé par la réaction méthodique de l'acide chlorhydrique sur la glycérine (1) :

$$1° \ C^6H^5Cl^3 = C^6H^8O^6 + 3HCl - 3H^2O^2.$$

Mais la même formule appartient à des corps obtenus par des voies bien différentes, telles que l'action du chlore sur :

(1) Berthelot et de Luca, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 437.

2° l'hydrure de propylène (1); 3° le chlorure de propylène (2); 4° l'acétone monochlorhydrique, C^6H^5Cl (3); 5° l'éther isopropyliodhydrique (4); 6° l'éther allyliodhydrique (5); 7° l'action du perchlorure de phosphore sur l'acroléine (6), etc.

Quelle qu'en soit l'origine, le composé $C^6H^5Cl^3$ a été déclaré identique avec la trichlorhydrine (7). Cette identité entre des substances d'origine si diverse semble ouvrir des voies multipliées pour la synthèse totale de la glycérine; elle serait en outre d'une extrême importance pour les théories relatives à la constitution des corps qui renferment 6 équivalents de carbone. Telles sont les raisons qui m'ont engagé à reprendre l'étude comparée de la trichlorhydrine et des isomères, en m'attachant surtout à ceux qui peuvent être préparés sans partir de la glycérine.

2. J'ai d'abord cherché à reproduire la glycérine au moyen de la trichlorhydrine, conformément à ce principe général de méthode, d'après lequel la constitution d'un corps n'est réellement établie que par la concordance des épreuves analytiques et des épreuves synthétiques. Comme il arrive d'ordinaire pour les éthers chlorhydriques, cette reproduction est plus difficile pour la trichlorhydrine que pour les triacétine, tristéarine, etc. Les alcalis proprement dits n'y réussissent guère, et l'oxyde d'argent humide fournit des résultats peu réguliers...

Tandis que je poursuivais ces essais pénibles et peu fructueux, j'ai pensé que les actions secondaires qui venaient les compliquer pourraient être évitées en opérant la saponification de la trichlorhydrine par l'agent qui décompose les éthers de la façon la plus simple, je veux dire par l'eau pure. En effet, il suffit de chauffer la trichlorhydrine pure avec vingt fois son poids d'eau vers 160 degrés, pendant vingt-cinq à trente heures,

(1) Schorlemmer, *Annalen der Chem.*, t. CLII, p. 159.
(2) Cahours, *Comptes rendus*, t. XXXI, p. 292.
(3) Linneman, *Annalen der Chemie*, t. CXXXIX, p. 17.
(4) Linnemann, même recueil, t. CXXXVI, p. 48.
(5) Oppenheim, même recueil, t. CXXXIII, p. 383.
(6) Geuther, *Supplementband zu Gmelin's Handbuch*, etc., p. 718.
(7) Voir l'ouvrage précédent et les Mémoires de MM. Linnemann, Schorlemmer, etc.

pour reproduire une proportion considérable de glycérine. Dans ces essais, la trichlorhydrine ne se dissout jamais en totalité dans l'eau, une portion plus ou moins notable se changeant en chlorhydrines polyglycériques. C'est la formation de ces composés condensés, jointe à la tendance des corps chlorés à se changer en acides par la substitution de l'oxygène au chlore, qui rend si délicate la régénération de la glycérine.

3. Une fois maître de ce procédé, je l'ai appliqué à l'étude des corps isomères, en le combinant avec les propriétés suivantes de la trichlorhydrine. Ce corps bout à 155 degrés; la potasse le change en épidichlorhydrine $C^6H^4Cl^2$, liquide bouillant à 101 degrés, et transformable à son tour en un chlorure $C^6H^4Cl^4$, liquide et bouillant à 164 degrés.

4. J'ai préparé d'abord l'acétone monochlorhydrique C^6H^5Cl (1), et je l'ai traité par le chlore sec à zéro. Le produit s'est résolu en deux liquides : l'un trichloré $C^6H^5Cl^3$, volatil entre 140 et 145 degrés; l'autre $C^6H^4Cl^4$ (2), qui bout entre 161 et 166 degrés. Aucun de ces corps, traités par l'eau à 160 degrés, n'a fourni trace de glycérine. Je n'en ai pas obtenu davantage avec le bromure $C^6H^4ClBr^2$, bouillant à 170 degrés.

Ainsi les dérivés chlorés de l'acétone ne sont pas identiques avec ceux de la glycérine. Ils ne le sont pas avec ceux du propylène. En effet :

Le chlorure de propylène $C^6H^6Cl^2$	bout à	104° (Cahours);
L'acétone dichlorhydrique, isomère	—	70° (Friedel);
Le chlorure de propylène chloré $C^6H^5Cl^3$	bout vers	170°;
— d'acétone monochlorhydrique	—	140°;
Le chlorure de propylène bichloré $C^6H^4Cl^4$	—	195°-200°;
— d'acétone monochlorhydrique chloré	—	165°.

En moyenne, le point d'ébullition des corps isomères des deux séries diffère de 30 à 35 degrés. Ceux des deux composés C^6H^5Cl sont, chose singulière, bien plus voisins, rapprochement qui s'observe aussi, d'après les nombres des auteurs, entre les divers corps $C^6H^4Cl^2$ et $C^6H^4Cl^2Br^2$.

5. Venons aux dérivés de l'éther isopropyliodhydrique. J'ai

(1) Friedel, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, p. 343.

(2) M. Linnemann a trouvé dans un liquide pareil : Cl = 78,6.

préparé l'alcool isopropylique au moyen de l'acétone; j'ai fait agir le chlore sur son éther iodhydrique. J'ai obtenu ainsi l'éther isopropylchlorhydrique C^6H^7Cl, que j'ai fait réagir sur le chlore gazeux. J'ai obtenu deux produits principaux : un corps trichloré $C^6H^5Cl^3$, bouillant entre 150 et 160 degrés, et un corps $C^6H^4Cl^4$, bouillant entre 180 et 190 degrés, cristallisé, d'apparence camphrée, fusible vers 145 degrés, d'une densité voisine de 1,55. Le résidu ($C^6H^3Cl^5$?) était liquide.

Le corps trichloré, traité par l'eau à 170 degrés, n'a pas fourni trace de glycérine. Ce n'était donc pas de la trichlorhydrine, mais un isomère. Le composé $C^6H^4Cl^4$ était également isomère avec les chlorures de l'épidichlorhydrine (liquide, bout à 164 degrés); de l'acétone monochlorhydrique chloré (165 degrés); du propylène bichloré (liquide, 195-200); ainsi qu'avec l'hydrure de propylène tétrachloré, corps cristallisé qui bout vers 200-205 (Schorlemmer), et probablement aussi avec le tétrachlorure d'allylène.

6. Enfin j'ai étudié les dérivés de l'hydrure de propylène. Après avoir préparé ce carbure au moyen de l'éther cyanhydrique et de l'acide iodhydrique à 280 degrés, je l'ai attaqué par le chlore, en suivant les prescriptions de M. Schorlemmer. J'ai obtenu en effet deux corps chlorés, $C^6H^6Cl^2$ bouillant vers 100 degrés, et $C^6H^5Cl^3$ vers 150-160 degrés. Le premier a été chloruré de nouveau, et j'ai traité séparément par l'eau à 170 degrés le produit de cette réaction, ainsi que le composé $C^6H^5Cl^3$ préparé d'abord. Je n'ai pas obtenu de glycérine en proportion sensible. Cependant je dois faire ici une réserve, n'ayant pas opéré sur de grandes quantités de matière.

Il résulte de ces faits que la trichlorhydrine n'a pas été reproduite jusqu'ici avec des substances ne tirant pas leur origine de la glycérine. Il en résulte encore qu'il existe au moins cinq séries isomériques, savoir :

1° Les dérivés chlorés de l'hydrure de propylène, C^6H^8, lesquels comprennent probablement ceux de l'éther propylchlorhydrique normal;

2° Les dérivés du chlorhydrate de propylène, $C^6H^6.HCl$, ou éther isopropylchlorhydrique;

3° Les dérivés du chlorure de propylène normal, $C^6H^6.Cl^2$,

correspondant au chlorure d'éthylène et à l'alcool diatomique;

4° Les dérivés de l'acétone dichlorhydrique;

5° Les dérivés de la trichlorhydrine, $C^6H^5.Cl^3$, correspondant à la glycérine. c'est-à-dire à l'alcool triatomique normal.

Pour compléter cette revue, il conviendrait de comparer encore la série des dérivés de l'éther allylchlorhydrique; celle des deux acroléines chlorhydriques; celle des deux chlorhydrates d'allylène, $C^6H^4.HCl$, $C^6H^4.2HCl$; celle des deux chlorures d'allylène, $C^6H^4Cl^2$ et $C^6H^4Cl^4$, etc.; car les différences d'origine entraînent souvent la métamérie des dérivés.

C'est une métamérie de cette nature qui distingue la tribromhydrine, obtenue par M. de Luca et par moi au moyen de la glycérine, et l'isotribromhydrine, obtenue au moyen de l'éther allyliodhydrique. Mais il ne faut pas oublier que ces métaméries disparaissent parfois sous l'influence de légers changements dans les conditions des préparations. C'est ce que montrent mes anciennes expériences sur les chlorhydrates de térébenthine, les travaux de MM. Beilstein et Limpricht sur les toluènes chlorés, ainsi que ceux de MM. Lauth et Grimaux sur les toluènes bromés, enfin les récentes découvertes de M. Reboul sur les réactions entre l'acide bromhydrique et les carbures bromés, etc. Dans une note publiée la semaine dernière, M. Henry croit cependant devoir nier l'isomérie des deux tribromhydrines. Sans connaître les raisons théoriques qui guident M. Henry, probablement analogues à celles qui avaient conduit à identifier les divers composés $C^6H^5Cl^3$, je maintiens l'exactitude de notre propre expérience. Nous avons fait l'analyse complète de la tribromhydrine, qui bout à 180 degrés; c'est un corps peu stable, que l'eau altère déjà, et qui ne saurait être confondu avec l'isotribromhydrine bouillant à 218 degrés, et beaucoup plus stable. Si M. Henry n'a pas observé notre tribromhydrine, c'est qu'elle ne se produit pas ou qu'elle est détruite dans les conditions où il s'est placé. En effet, son liquide commençait à bouillir vers 200-210 degrés, c'est-à-dire qu'il ne renfermait aucune substance volatile vers 180 degrés, température à laquelle passait notre produit principal. Vers 218 degrés, il obtient un corps exempt d'oxygène; tandis que, vers 210 degrés, nous avons obtenu seulement des composés

oxygénés (combinaison ou dissolution d'acide bromhydrique et de dibromhydrine?). Cette diversité entre des faits dont la constatation est trop simple pour donner lieu à quelque méprise suffit pour établir qu'il n'a pas opéré sur les mêmes produits que nous.

Recherches thermiques sur les états du soufre;

Par M. Berthelot.

1. Le soufre dissous dans le sulfure de carbone, sous l'influence de la lumière solaire, donne naissance à du soufre insoluble : cette découverte intéressante a été faite récemment par M. Lallemand. Je l'ai vérifiée; j'ai reconnu que la lumière électrique, concentrée par un miroir, produit le même effet. On peut encore fondre du soufre à une température inférieure à 130 degrés, puis le laisser se solidifier lentement en l'exposant au soleil; après cristallisation, la surface du soufre est recouverte d'une pellicule de soufre insoluble. En opérant à l'ombre, la transformation n'a pas lieu. Cependant on peut empêcher la formation du soufre insoluble dans la dissolution sulfocarbonique, en saturant à l'avance le liquide avec un corps qui a la propriété de déterminer le changement inverse, tel que l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de carbone, chargé de soufre et d'hydrogène sulfuré, et introduit dans un tube scellé à la lampe, peut être exposé au soleil indéfiniment, sans déposer de soufre insoluble. L'expérience ne réussit complétement que si l'air a été soigneusement exclu; sinon il se produit d'abord un léger dépôt, dû à quelque réaction oxydante; puis la liqueur éclaircie se conserve indéfiniment.

Dans tous les cas, la formation photogénique du soufre insoluble exige la dissolution ou la fusion préalable du soufre; car le soufre octaédrique exposé au soleil n'éprouve pas le plus léger changement.

2. J'ai entrepris quelques recherches sur le mécanisme thermochimique de ces transformations. Il s'agit de savoir si la formation du soufre insoluble sous l'influence de la lumière répond à une absorption de chaleur, c'est-à-dire à un certain travail effectué par la lumière; ou bien si cette même forma-

tion répond à un dégagement de chaleur, auquel cas la lumière jouerait seulement le rôle d'un agent propre à déterminer la réaction Cette réaction, en un mot, est-elle endothermique ou exothermique?

Pour répondre à cette question, il faut déterminer les quantités de chaleur mises en jeu :

1° Dans la dissolution du soufre octaédrique;

2° Dans sa fusion;

3° Dans la transformation du soufre octaédrique en soufre insoluble.

3. *Chaleur de dissolution du soufre octaédrique.*—J'ai trouvé que la dissolution de 1 gramme de soufre, dans le sulfure de carbone, absorbe 12^{cal},8 (moyenne de dix déterminations, qui ne se sont pas écartées de la moyenne de plus de 1 calorie). Cette quantité est un peu plus faible lorsque le soufre est employé en grande quantité, par exemple lorsqu'il forme le quart du poids du dissolvant; mais la différence est trop petite pour y insister, car elle n'excède pas 1 calorie.

4. *Chaleur de fusion du soufre octaédrique.* — M. Person a trouvé, pour 1 gramme de soufre 9^{cal},4.

5. *Transformation du soufre octaédrique en soufre insoluble.* — J'ai cherché à déterminer une quantité de chaleur égale, celle qui est mise en jeu dans la transformation inverse. Vers 112 degrés, les divers soufres insolubles se changent en soufre ordinaire, avec un dégagement de chaleur capable de ramollir la masse et de la fondre partiellement : ce fait est établi par mes anciennes expériences (1). Il en résulte que, vers la température de la fusion du soufre, la chaleur de transformation du soufre insoluble doit être voisine de la chaleur de fusion, mais un peu inférieure. Cependant ce résultat n'est pas applicable aux transformations opérées à la température ordinaire.

Pour transformer à froid le soufre insoluble, il suffit de le mettre en contact avec une dissolution d'hydrogène sulfuré: le soufre se mouille peu à peu, blanchit et tombe au fond de la liqueur, en prenant un aspect floconneux; 1 partie d'hydrogène sulfuré transforme ainsi 20 à 30 parties de soufre, et même

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 218.

bien davantage. Le soufre est alors devenu complétement soluble dans le sulfure de carbone, dont l'évaporation reproduit du soufre octaédrique. Il est facile de vérifier que l'action de l'hydrogène sulfuré sur le soufre insoluble donne lieu à un léger dégagement de chaleur: mais l'action est trop lente pour se prêter à des mesures précises.

On peut la rendre assez prompte pour qu'elle soit terminée au bout de trente à quarante minutes, en ajoutant à l'avance un dixième d'alcool à la solution d'hydrogène sulfuré. Par suite de cette addition, le soufre insoluble est mouillé tout d'abord, ce qui accélère le changement. Aucun autre changement chimique ne se produit d'ailleurs, comme je l'ai vérifié en comparant le poids du soufre dissous par le sulfure de carbone à la fin de l'expérience avec celui du soufre insoluble employé au début.

J'ai opéré la transformation du soufre insoluble (extrait de la fleur de soufre) dans un calorimètre de verre mince, contenant 500 grammes de soufre insoluble. Le calorimètre était placé dans une double enceinte et entouré d'eau. Les substances employées avaient été amenées d'avance à des températures qui ne différaient entre elles et de celle de l'enceinte d'eau que de 3 à 4 centièmes de degré: précautions indispensables toutes les fois qu'il s'agit de mesurer des quantités de chaleur très-petites et qui ne se dégagent que peu à peu. Le maximum a été atteint au bout de trente-cinq minutes: il répondait à une élévation de 0°.096. La correction du refroidissement s'élevait à 1/11 environ de cette valeur; elle a été déterminée empiriquement par une épreuve ultérieure, faite sur le mélange lui-même quelques heures après, dans des conditions identiques. Ce refroidissement était si lent, que la température a baissé seulement de 1 quarantième de degré en trois heures et demie. Je crois utile de donner ces détails, à cause de l'extrême délicatesse de semblables déterminations. Tous calculs faits, le changement du soufre insoluble a dégagé, vers 18°,5, pour 1 gramme + 2^cal^,7.

Mais le soufre obtenu était-il identique avec le soufre octaédrique? Pour m'en assurer, j'ai introduit du sulfure de carbone dans le calorimètre, aussitôt après la transformation et

sans séparer le soufre de la liqueur : j'ai déterminé la chaleur de dissolution. J'ai ainsi trouvé pour 1 gramme de soufre transformé — 15^{cal},4.

Ce nombre l'emporte d'un quart environ sur la chaleur de dissolution du soufre octaédrique. Cet excès s'est retrouvé constamment, et même avec une valeur plus grande, dans cinq déterminations : je donne ici celle qui m'inspire le plus de confiance. La différence entre les chaleurs de dissolution n'est pas due à une action préalable, telle que l'imbibition du soufre, ou à quelque réaction propre de la solution hydrosulfurée précédente. En effet, j'ai déterminé, à deux reprises, la chaleur de dissolution du soufre octaédrique par le sulfure identique, et j'ai trouvé pour 1 gramme de soufre — 12^{cal},7, chiffre identique à — 12^{cal},8, trouvé avec le soufre octaédrique et le sulfure de carbone seul.

Il résulte de ces faits que le soufre soluble obtenu par la transformation du soufre insoluble au contact de l'hydrogène sulfuré n'est pas identique avec le soufre octaédrique, circonstance qui n'a rien de surprenant pour quiconque aura vu l'aspect blanchâtre et floconneux du soufre transformé. Examiné au microscope, ce soufre conserve l'aspect utriculaire du soufre insoluble qui lui a donné naissance. Au bout de quelques heures, les utricules commencent à se hérisser de pointes cristallines, qui augmentent sans cesse. Toute la masse est changée en cristaux après quelques semaines. J'ai trouvé alors pour la chaleur de dissolution — 13^{cal},1, c'est-à-dire le même nombre sensiblement que pour le soufre octaédrique. Ainsi le soufre transformé au contact de l'hydrogène sulfuré présente un état particulier, distinct du soufre octaédrique. Je désignerai cet état sous le nom de *soufre amorphe soluble*.

Ce soufre, une fois dissous par le sulfure de carbone, ne peut plus en être séparé que sous la forme octaédrique. En admettant l'identité des dissolutions, on trouve que *le changement du soufre amorphe soluble en soufre octaédrique* répondrait à une absorption de — 2^{cal},6, sensiblement égale, mais de signe contraire, à la chaleur dégagée lors du *changement du soufre insoluble en soufre amorphe soluble* (+ 2^{cal},7).

Il en résulte que le *changement du soufre insoluble en soufre*

octaédrique, à la température de 18°,5, *répond à un phénomène thermique nul*, ou sensiblement.

La chaleur mise en jeu dans ce changement va donc en diminuant, depuis 112 degrés jusqu'à la température ordinaire; ce qui implique une chaleur spécifique du soufre insoluble un peu supérieure à celle du soufre octaédrique.

Rappelons encore que le *changement de soufre prismatique en soufre octaédrique* dégage, d'après Mitscherlich, une quantité de chaleur très-voisine des précédentes ($+ 2^{cal},3$). En passant du soufre prismatique au soufre amorphe soluble, il y aurait donc un dégagement de 5 calories environ.

6. Il est maintenant facile de répondre aux questions posées au début de ce mémoire.

1° La transformation du soufre octaédrique dissous en soufre insoluble, sous l'influence directe de la lumière solaire, est accompagnée par un dégagement de chaleur, soit $+ 12^{cal},8$ par gramme;

2° La transformation du soufre ordinaire, simplement fondu, en soufre insoluble est également accompagnée par un dégagement de chaleur. Ce changement n'a pas lieu dans les conditions ordinaires; mais il a lieu, comme je l'ai montré plus haut, sous l'influence de la lumière solaire. Il a lieu également, d'après mes anciennes expériences (1), lorsque le soufre fondu se solidifie au contact de l'acide sulfureux ou de l'acide nitrique.

Dans la transformation du soufre, comme dans la plupart des réactions où elle intervient, la lumière joue donc simplement le rôle d'agent excitateur; mais ce n'est pas elle qui effectue le travail proprement dit de la transformation.

Etude chimique de l'Eucalyptol;

Par M. S. Cloez.

L'*Eucalyptus globulus* est un très-bel arbre, originaire de la Tasmanie, où il a été remarqué, pour la première fois, par Labillardière en 1792. Ce végétal acquiert un développement

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. I, p. 392.

extraordinaire, il peut s'élever, comme quelques-unes des espèces du même genre, à savoir les *Eucalyp. gigantea, obliqua, salicifolia,* etc., à une hauteur de 80 à 100 mètres.

L'acclimatation de l'*Eucalyptus globulus* dans le bassin de la Méditerranée est aujourd'hui un fait assuré, et c'est surtout à M. Ramel que revient l'honneur de ce résultat. Guidé par l'idée philanthropique que la salubrité bien connue du climat de l'Australie est due aux émanations de cet arbre, dont les feuilles sont parsemées de nombreuses cellules remplies d'une huile volatile aromatique, M. Ramel consacre, depuis quinze ans, toute son activité à la propagation de l'Eucalypte, son arbre de prédilection. Il existe ajourd'hui de nombreux spécimens de cet arbre en Provence, en Espagne, en Italie, dans les îles de la Méditerranée et en Algérie.

Des semis faits à Paris en 1860, dans les jardins de la ville, ont parfaitement réussi, mais les jeunes arbres n'ont pas résisté à la gelée, et c'est grâce à cette circonstance prévue que j'ai été amené à examiner chimiquement l'essence d'Eucalypte.

Voyons d'abord la proportion d'essence que l'on peut extraire de cette plante :

10 kilogrammes de feuilles fraîches, enlevées à des tiges atteintes par le froid, à Paris, à la fin de l'année 1867, ont fourni, par la distillation avec de l'eau, 275 grammes d'essence; soit 2,75 pour 100.

Dans une autre expérience, 8 kilogrammes de feuilles sèches, récoltées depuis un mois à Hyères, ont produit 489 grammes d'essence, ou un peu plus de 6 pour 100.

Ce résultat, assez remarquable, prouve que l'essence emprisonnée dans les cellules des feuilles ne se volatise que très-lentement.

En prenant des feuilles tout à fait sèches, rapportées de Melbourne et conservées depuis cinq années, on a obtenu un peu plus de 1,5 pour 100 d'essence.

L'huile essentielle recueillie dans ces diverses circonstances est toujours la même : c'est un liquide très-fluide, à peine coloré, doué d'une odeur aromatique analogue à celle du camphre. Ce liquide, chauffé dans un appareil distillatoire, commence à bouillir vers 170 degrés; le thermomètre monte

rapidement à 175 degrés, où il reste stationnaire jusqu'à ce que la moitié environ du produit ait passé à la distillation: une autre portion de l'essence passe entre 188 et 190 degrés, c'est un mélange de plusieurs produits; enfin, en continuant à chauffer, on obtient une petite quantité de liquide volatil à une température supérieure à 200 degrés.

Le liquide distillé en premier lieu, entre 170 et 178 degrés, n'est pas un produit chimiquement pur; il est nécessaire, pour le purifier, de le mettre en contact d'abord avec de la potasse en morceaux, puis avec du chlorure de calcium fondu; en le distillant de nouveau, on obtient un liquide très-fluide, incolore, bouillant régulièrement à 175 degrés; ce produit peut être considéré comme un principe immédiat pur, distinct par ses propriétés et par sa composition des espèces chimiques connues. Je le désigne sous le nom d'*eucalyptol*.

C'est un liquide plus léger que l'eau; sa densité à 8 degrés est égale à 0,905; il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière; son pouvoir rotatoire moléculaire $[\alpha] = + 10^{\circ},42$ pour une longueur de 100 millimètres. L'eucalyptol reste liquide après une exposition de trois heures à un froid de 18 degrés, obtenu par un mélange de neige et de sel. Aspiré par la bouche à l'état de vapeur en mélange avec de l'air, l'eucalyptol a une saveur fraîche, agréable; on l'a déjà employé avec succès en thérapeutique sous cette forme; il est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout complétement dans l'alcool; cette solution, très-diluée, possède une odeur analogue à celle de la rose.

La composition de l'eucalyptol est représentée par la formule $C^{24}H^{20}O^{2}$, déduite de l'analyse concordante de divers échantillons de provenances différentes, et contrôlée par la détermination de la densité de vapeur trouvée égale à 5,92; la densité théorique pour la formule $\frac{C^{24}H^{20}O^{2}}{4}$ est 6,22.

L'acide azotique ordinaire attaque lentement l'eucalyptol; on trouve parmi les produits de la réaction un acide cristallisable, non azoté, obtenu en trop petite quantité pour en faire une étude complète; c'est probablement un composé analogue à l'acide camphorique.

Avec l'acide sulfurique concentré, l'essence d'Eucalypte se

colore en noir; le mélange abandonné à lui-même, puis traité par l'eau, laisse déposer une matière de consistance goudronneuse, d'où l'on sépare un hydrocarbure volatil par distillation.

En mettant en contact, dans une cornue tubulée munie d'un récipient, des poids égaux d'eucalyptol et d'acide phosphorique anhydre, il n'y a pas d'action immédiate; mais, au bout de cinq minutes, le mélange s'échauffe, une portion du liquide distille, l'acide phosphorique se colore en brun, et se change en une masse poisseuse, en même temps que la portion non distillée vient surnager. En réunissant les liquides et les chauffant en présence de l'excès d'acide phosphorique contenu dans la cornue, on obtient un composé fluide, incolore, bouillant régulièrement à 165 degrés; c'est un hydrogène carboné d'une densité 0,836, à 12 degrés. Sa composition diffère de celle de l'eucalyptol par 2 équivalents d'eau en moins; il a pour formule $C^{24}H^{18}$; la densité de sa vapeur a été trouvée égale à 5,3. Je désigne ce produit sous le nom d'*eucalyptène;* il correspond au cymène.

L'action de l'acide phosphorique anhydre donne, en outre, un liquide bouillant à une température supérieure à 300 degrés, et dont la composition centésimale est exactement la même que celle de l'eucalyptène. J'ai essayé de prendre la densité de vapeur de ce produit à la température de 445 degrés dans la vapeur de soufre; mais il y a un commencement de décomposition, et il m'est impossible d'établir avec certitude l'équivalent de ce nouvel hydrocarbure condensé. Je propose de le désigner sous le nom d'*eucalyptolène,* pour le distinguer du précédent.

En faisant arriver, dans l'eucalyptol, refroidi à zéro, de l'acide chlorhydrique gazeux et sec, le gaz est absorbé en grande quantité; le produit finit par se prendre en une masse cristalline, empâtée dans une portion du liquide, qui a pris une couleur bleu-violacé très-belle; mais cette apparence change bientôt. Le mélange laisse dégager d'abondantes vapeurs acides; les cristaux se fluidifient, le liquide bleu devient brun, puis peu à peu il se décolore, et il s'en sépare de petites gouttelettes d'eau, contenant la presque totalité de l'acide chlorhydrique

absorbé. Le résultat final de la réaction est encore un hydrocarbure, bouillant vers 168 degrés et paraissant identique avec l'eucalyptène.

En résumé, d'après la composition et les propriétés chimiques de l'eucalyptol, on devrait le placer à côté du camphre, dont il est un homologue. Ses dérivés peuvent être aussi comparés à ceux du camphre; mais si l'on considère les propriétés physiques des termes correspondants dans les denx séries, on trouve une anomalie qui n'existe pas pour les composés réellement homologues.

Théoriquement, l'eucalyptol placé à deux échelons au-dessus du camphre, devrait avoir un point d'ébullition plus élevé, de 38 degrés environ : c'est le contraire qu'on observe. En effet, le camphre, solide au-dessous de 175 degrés, bout régulièrement à 204 degrés; en admettant l'homologie, le point d'ébullition de l'eucalyptol devrait être égal à 242 degrés : nous avons vu qu'il est inférieur de 67 degrés à cette température. Il y a là, à notre avis, un point intéressant à étudier; la science possède déjà, il est vrai, des anomalies semblables, dans un grand nombre de cas d'isomérie, mais la difficulté n'en subsiste pas moins; il appartient aux chimistes de la surmonter.

Sur les éthers chloronitriques et bromonitriques de la glycérine;

Par M. L. Henry (1).

En sa qualité d'alcool triatomique, la glycérine $(C^3H^5)(HO)^3$ doit former avec l'acide azotique, aussi bien qu'avec d'autres acides monobasiques, tels que les acides chlorhydrique, bromhydrique, acétique, etc., trois éthers différents, par le remplacement successif de 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène par (AzO^2) :

Glycérine mononitrique ou mononitrine. . . . $(C^3H^5)\left\{\begin{matrix}(HO)^2\\(AzO^2)O\end{matrix}\right.$

(1)

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.
Carbone.	22,7	22,6	22,8
Hydrogène	3,8	3,8	3,8

» dinitrique	» dinitrine......	(C^3H^5)	}	(HO) $[(AzO^2)O]^2$
» trinitrique	» trinitrine.....	(C^3H^5)		$[(AzO^2)O]^3$.

De ces trois dérivés possibles, le dernier seul existe jusqu'à présent : c'est ce corps qui est improprement connu sous le nom de *nitroglycérine*, corps qui a acquis, dans ces dernières années, une si terrible célébrité.

Il n'y a guère d'espoir d'arriver à produire directement les éthers mononitrique et dinitrique, en soumettant la glycérine à l'action de l'acide azotique ; dans les conditions où s'exerce l'action éthérifiante de cet acide, cette action est complète et donne, comme on sait, le dérivé trinitrique.

J'ai tâché de combler cette lacune en soumettant à l'action de l'acide azotique, non pas la glycérine elle-même, mais ses éthers halogénés chlorhydriques et bromhydriques incomplets, notamment la monochlorhydrine et la dichlorhydrine.

On opère comme pour obtenir la trinitroglycérine. Dans un mélange convenablement refroidi d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique concentré, à volumes égaux ou à peu près, on introduit par petites portions à la fois la monochlorhydrine ou la dichlorhydrine; on agite vivement; les deux liquides se mêlent, sans cependant se dissoudre; après quelque temps, la glycérine chloronitrique formée vient surnager au-dessus du mélange, sous forme de couche huileuse. La réaction est fort calme, et le dégagement de chalenr assez peu intense, particulièrement avec la dichlorhydrine. On verse le tout dans l'eau froide; la couche huileuse incolore qui se précipite au fond de l'eau est lavée au carbonate sodique, puis desséchée à l'aide du chlorure de calcium.

La monochlorodinitrine $(C^3H^5)(AzO^3)^2Cl$ se produit encore d'une manière assez remarquable par la réaction de l'acide azotique sur l'épichlorhydrine $(C^3H^5)ClO$.

On sait que ce corps se combine par addition, non-seulement avec les hydracides halogénés, HCl, HBr et HI, mais encore avec quelques oxacides, notamment avec l'acide acétique et surtout avec l'acide hypochloreux. L'idée m'est venue qu'il en pourrait être de même avec l'acide azotique; en effet, quelque éloignés qu'ils paraissent d'abord,

l'acide azotique et l'acide hypochloreux ne sont pas sans présenter certaines analogies. L'expérience a répondu à mon attente : l'épichlorhydrine se combine vivement et énergiquement avec l'acide azotique fumant; les deux liquides se dissolvent l'un dans l'autre, en s'échauffant considérablement: si l'on n'a pas soin de bien refroidir, il y a oxydation et dégagement abondant de vapeurs rutilantes.

Le produit immédiat de cette action est de la monochloromononitroglycérine,

$$(C^3H^5)ClO + H(AzO^3) = (C^3H^5)Cl(HO)(AzO^3).$$

Par l'action ultérieure de l'acide azotique, ce produit s'éthérifie complétement, et se transforme en monochlorodinitroglycérine :

$$(C^3H^5)Cl(HO^3)(AzO) + H(AzO^3) = (C^3H^5)Cl(AzO^3)^2 + H^2O \ (1).$$

Voici comment j'opère. Dans de l'acide azotique fumant, refroidi à l'aide de la glace pilée ou de la neige, je fais tomber peu à peu de l'épichlorhydrine, en opérant avec lenteur, par fort petites portions, et surtout en ayant soin d'attendre, avant l'addition d'une nouvelle quantité de produit, que le liquide se soit bien refroidi. Il ne se dégage aucun gaz. On verse, après quelque temps, le liquide dans l'eau froide; il se précipite une huile incolore très-dense. Afin d'assurer son éthérification complète, ce produit a été soumis, dans les conditions

---

(1) Cette réaction peut recevoir une interprétation plus simple et qui me paraît la vraie : l'épichlorhydrine $(C^3H^5)ClO$ est, sous certains rapports, assimilable, de même que l'oxyde d'éthylène $(C^2H^4)O$, a une base anhydre; or les oxydes anhydres, de même que les hydroxydes, donnent, avec élimination d'eau, des sels avec les acides :

$$PbO + 2HAzO^3 = Pb(AzO^3)^2 + H^2O,$$
$$(C^3H^5)ClO + 2HAzO^3 = (C^3H^5)Cl(AzO^3)^2 + H^2O.$$

L'action de l'acide azotique sur l'épichlorhydrine serait ainsi analogue à celle de l'acide sulfurique sur un éther simple, sur $(C^2H^5)^2O$, par exemple.

La réaction de l'acide azotique sur l'épichlorhydrine peut être regardée comme une nouvelle confirmation de l'idée qu'on se fait en général de ce corps, qu'on regarde comme un oxychlorure de $(C^{3''}H^5)$:

$$(C^{3''}H^5)ClO = \begin{matrix} CH^2Cl \\ CH \\ CH^2 \end{matrix} \left\} O. \right.$$

indiquées plus haut pour la monochlorhydrine et la dichlorhydrine, à l'action d'un mélange d'acides sulfurique et azotique concentrés; l'opération s'achève comme il a été dit précédemment.

Ces éthers chloronitriques ont des propriétés analogues à celles que possède la nitroglycérine; seulement comme ils sont beaucoup moins riches en AzO^5, leur maniement n'offre pas les mêmes dangers que ceux qui entourent celui de ce corps; quoique très-combustibles, ni l'un ni l'autre ne font explosion par le choc.

Dichloromononitrine, $(C^6H^5)Cl^2(AzO^6)$ (1). — Elle constitue un liquide incolore, de consistance huileuse, d'une odeur nitreuse assez piquante; elle est insoluble ou fort peu soluble dans l'eau; elle se dissout très bien dans l'alcool, l'éther, etc.; sa densité à + 10° est égale à 1,465.

Chauffée, elle distille, un peu au-dessus du point d'ébullition de la dichlorhydrine, vers 180 à 190 degrés: on sait qu'en général les éthers nitriques des alcools monoatomiques ont un point d'ébullition peu différent de celui des alcools eux-mêmes; en même temps, elle se décompose partiellement, elle se colore en jaune et dégage des vapeurs rutilantes.

Chauffée à l'air sur une lame de platine, elle brûle vivement avec une flamme blanche.

La potasse caustique en solution aqueuse, même concentrée, ne l'attaque pas; en solution alcoolique, elle l'attaque vivement, à la température ordinaire. Il se forme de l'azotate et du chlorure potassique, de l'épichlorhydrine, et à la fin il se régénère de la glycérine.

L'acide HI en solution aqueuse l'attaque à chaud, comme la nitroglycérine, avec mise en liberté d'iode.

En solution alcoolique, le sulfhydrate d'ammoniaque la réduit rapidement, avec mise en liberté de soufre; la solution filtrée, évaporée à la moitié de son volume, précipite, par l'addition de l'eau, une huile sulfurée plus dense que l'eau, de couleur

---

(1) On obtiendrait également ce produit par la combinaison directe du chlore à l'azotate d'allyle $(C^6H^5)(AzO^6)$: n'ayant pas eu jusqu'ici cet azotate à ma disposition, je n'ai pu réaliser cette réaction.

jaune, se décomposant sous l'action de la chaleur. Ce produit, dont l'étude mérite d'être reprise, est vraisemblablement une dichlorhydrine sulfhydrique $(C^3H^5)Cl^2(HS)$.

Monochlorodinitrine, $(C^3H^5)Cl(AzO^6)^2$. — Ses propriétés sont analogues à celles du produit précédent; seulement elle constitue un liquide plus épais, plus visqueux; sa densité à $+9°$ est égale à 1,5112.

Elle n'est pas volatile; j'ai cru, du reste, prudent de n'opérer sur ce corps à chaud qu'en fort petites quantités; chauffée à l'air sur une lame de platine, elle brûle rapidement et vivement, avec une flamme blanche d'un grand éclat.

Elle se comporte, sous l'action des réactifs, comme la dichloromononitroglycérine.

Je ferai remarquer, en passant, que la densité des éthers chlorhydrique, nitrique et chloronitrique de la glycérine augmente progressivement à mesure que le résidu (AzO^6) remplace Cl :

	Densité.
$(C^3H^5)Cl^3$	1,347 à 1,417
$(C^3H^5)Cl^2(AzO^6)$	1,465
$(C^3H^5)Cl(AzO^6)^2$	1,5112
$(C^3H^5)(AzO^6)^3$	1,565 à 1,600

Ces deux corps ont été analysés, et les nombres obtenus concordent avec les formules qui leur sont assignées.

La dibromhydrine, l'épibromhydrine et la chlorobromhydrine se comportent vis-à-vis de l'acide azotique comme les combinaisons chlorées correspondantes; il n'en est pas ainsi de la chloro-iodhydrine et de la bromo-iodhydrine : on sait que l'acide azotique concentré décompose les iodures alcooliques; aussi soumis à l'action de l'acide azotique, ces chloro-iodhydrines et bromo-iodhydrines glycériques se comportent-elles comme les produits simplement chlorés et bromés correspondants, en mettant de l'iode en liberté.

Je décrirai plus tard, dans le mémoire que je prépare sur les composés glycériques en général, ces éthers glycériques, bromonitriques et chlorobromonitriques, en même temps que je donnerai les détails des analyses des produits signalés dans cette notice.

J'ajouterai, en finissant, que l'analogie qui existe entre la

dichlorhydrine glycérique et le glycol monochlorhydrique $(C^4H^4)Cl(HO)$, entre l'épichlorhydrine et l'oxyde d'éthylène $(C^4H^4)O$, m'autorise à espérer que ces dérivés glycoliques se comportent vis-à-vis de l'acide azotique comme les dérivés glycériques correspondants, en donnant les éthers nitrique $(C^4H^4)(AzO^6)^2$ et chloronitrique $(C^4H^4)Cl(AzO^6)$ du glycol éthylénique.

Je me réserve de revenir plus tard sur ce sujet.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur la préparation du bromure de sodium ;

Par M. Castelhaz.

Le procédé qui a le mieux réussi à l'auteur consiste à transformer le brome en bromure d'ammonium, à séparer celui-ci par cristallisation de l'iodure d'ammonium plus soluble, qui reste dans les eaux mères, et à décomposer ensuite ce bromure par une quantité équivalente de carbonate de soude ou de soude caustique privée de sulfate et de chlorure. Le résidu de la réaction traité par l'eau forme une solution qui, évaporée à chaud, dépose, en petits cristaux cubiques, du bromure de sodium anhydre.

Ce procédé, qui donne directement du bromure exempt de bromate, comme ceux où l'on décompose par un carbonate alcalin en solution les bromures de zinc ou de fer obtenus directement, a l'avantage de ne pas perdre du bromure dans les précipités, ainsi que cela a lieu souvent à la suite de lavages incomplets quand on opère en grand. Le produit est pur du premier coup et n'exige pas les cristallisations successives que rend nécessaires sa préparation par le fer, métal dont des traces restent souvent dans la solution et rougissent les cristaux.

La préparation du bromure d'ammonium au moyen du brome qu'on fait tomber goutte à goutte dans de l'ammoniaque pure étendue, donne lieu à une réaction vive et avec dégagement de chaleur, qui, jointe à la production d'azote, entraînerait soit de l'ammoniaque, soit du bromure d'ammonium et du

brome, qui seraient perdus ainsi. Mais si l'on opère dans un appareil de Woulf, en grès, de manière à produire la condensation complète de ces vapeurs dans les vases qui contiennent encore beaucoup d'ammoniaque libre, la perte de brome est évitée. L'évaporation de ces liqueurs est opérée dans une cornue en fonte ; on conduit, dans un récipient en grès, la vapeur d'eau, d'ammoniaque en excès et de bromure d'ammonium qui peuvent se dégager. Quant à la décomposition de ce bromure par le carbonate de soude, elle s'exécute avec avantage dans une cornue aussi en fonte, munie d'un col de cygne assez large et communiquant avec deux grands ballons en grès, suivies de touries plus petites contenant l'eau nécessaire pour condenser les dernières traces d'ammoniaque ou de carbonate.

M. Castelbaz propose de substituer dans la pratique médicale le bromure de sodium à celui de potassium.

Sur la préparation de la soude au moyen du sodium.

L'industrie du sodium a fait de tels progrès que l'on emploie ce métal alcalin pour la préparation de la soude pure. En Angleterre, où l'usage du sodium pour la séparation du magnésium, de l'aluminium, ainsi que de l'amalgame de sodium pour la séparation de l'or, a pris une extension extraordinaire, le prix en gros a descendu à 6f,25 les 452 grammes.

Pour cette raison on peut, au moyen de ce sodium, préparer de la soude caustique chimiquement pure ; ce produit est même devenu, depuis le mois d'août 1867, un article de commerce.

Dans un vase en argent, profond, de forme demi-sphérique, d'une contenance d'environ 20 litres d'eau, on introduit une goutte d'eau distillée, et l'on pose dessus un morceau de sodium coupé en carré d'environ 1 centimètre à 1 centimètre et demi. On tourne et l'on secoue ensuite le vase qui doit être extérieurement en contact avec un courant d'eau froide de telle manière qu'on offre au sodium une surface froide aussi grande que possible, afin d'éviter ainsi une explosion. Aux morceaux de métal transformé en un liquide laiteux, on ajoute,

en remuant constamment le vase d'argent, de nouveaux fragments de sodium et de nouvelles gouttes d'eau jusqu'à ce que l'on ait employé de cette façon 1 ou 2 kilogrammes de sodium dont il reste une masse épaisse à peine couverte d'un liquide laiteux. On prive cette masse de l'eau qu'elle contient en l'exposant sur un four à gaz, puis on la chauffe au rouge et l'on coule la soude fondue dans des formes.

Sur les résultats qu'amène l'association du sucre à la magnésie employée comme antidote;

Par M. Carles.

On sait que M. Bussy, en 1846, a indiqué la magnésie comme antidote de l'arsenic, et a montré le choix qu'il fallait faire parmi les diverses espèces en usage. Comme lui, M. Christison, d'Édimbourg, a reconnu que la magnésie lourde ou trop vivement chauffée est complétement inactive, tandis qu'au contraire son efficacité augmente avec sa légèreté et sa division.

M. Carles a pensé que si l'on pouvait rendre la magnésie soluble, on hâterait encore son action (circonstance précieuse, dans le cas où l'on n'aurait que de la magnésie lourde, ou que le poison aurait été ingéré en poudre), et qu'on la rendrait apte à poursuivre le toxique, non-seulement jusque dans les moindres replis de l'estomac, mais encore peut-être celui qui déjà aurait été absorbé. Dans ce but, M. Carles a essayé de lui associer le sucre. On sait qu'il forme avec la chaux un sucrate soluble, et l'expérience a appris qu'il agit de même, quoique à un moindre degré, vis-à-vis de la magnésie; il était donc permis de penser, *à priori*, que le lait *sucré* de magnésie serait préférable. Mais l'expérience a démontré le contraire: l'arsénite de magnésie obtenu sans l'intervention du sucre ne se produisait plus en sa présence; bien plus, l'eau magnésienne sucrée devenait un bon dissolvant de l'arsénite précipité. Le concours du sucre était plus pernicieux qu'utile.

Ce n'est pas seulement contre l'arsenic que M. Bussy a proposé la magnésie, et que son efficacité a depuis été constatée. C'est aussi un bon antidote dans les empoisonnements par les sels d'antimoine, de cuivre, de plomb, de mercure; elle sépare les alcalis organiques, sature très-bien les acides. Or vis-à-vis de

ces poisons, le rôle du sucre est différent, car il hâtera et facilitera la décomposition de ces sels sans s'unir avec eux ; bien plus, il pourra agir aussi pour son propre compte quand il sera placé en présence des sels de cuivre, de mercure, etc., dont il pourra réduire l'oxyde métallique lui-même. Sous ce rapport, il serait préférable de remplacer le sucre de canne par le miel, dont les propriétés réductrices et laxatives sont manifestes.

En résumé, sauf le cas de l'arsenic, l'association du sucre à la magnésie augmentera l'efficacité de la base employée comme antidote général. 10 grammes de magnésie, 20 à 25 grammes de sucre et 100 grammes d'eau bouillante paraissent être la proportion la plus convenable. (*Rép. de pharm.*)

Sur l'hydrate de peroxyde de fer soluble;

Par MM. Koehler et Hornemann.

Pour l'obtenir, on mélange poids égaux de sirop simple et de solution de perchlorure de fer contenant 15 p. 100 de fer ; on ajoute de la soude caustique jusqu'à ce que le précipité formé d'abord se redissolve; le liquide filtré est étendu d'une grande quantité d'eau et porté à l'ébullition. En présence d'un sel neutre, le chlorure de sodium, le peroxyde de fer se précipite sous la modification soluble ; on le recueille sur un filtre, on le lave, et on le dessèche au bain-marie.

La poudre qu'on obtient ainsi est soluble dans l'eau, dans le sirop de sucre, dans la glycérine. Sous cette forme soluble, l'administration de l'oxyde de fer présente de grands avantages : cette préparation n'a pas de saveur; elle est acceptée sans répugnance, et elle est absorbée facilement. Il faut se garder de l'introduire dans des médicaments contenant du tannin. On l'a essayée comme antidote de l'arsenic, et avec beaucoup de succès.

Sur la présence d'une certaine quantité de plomb métallique dans la litharge ;

Par M. de Meyer.

On trouve actuellement dans le commerce beaucoup de litharge renfermant une quantité assez notable de plomb métal-

lique à l'état de mélange et provenant de la séparation du plomb de l'argent. M. Rump dit avoir rencontré dans de la litharge une proportion de 18 p. 100 de plomb, ce qui est peu vraisemblable. Wittstein a trouvé deux sortes de litharges, desquelles il s'est séparé, au fond de la bassine, dans la préparation de l'emplâtre de plomb, 1,25 et 3,10 p. 100 de métal.

Dans tous les cas, pour rechercher le plomb dans la litharge, il suffit de traiter celle-ci par l'acide acétique; le métal s'en sépare immédiatement. (*Polytech. journal.*)

Nouveau réactif très-sensible pour les alcalis;
Par M. Boettger;

Ce réactif est extrêment sensible; il est formé par la matière colorante d'une plante exotique récemment introduite par un horticulteur hollandais, M. Verschaffelti, et qui a été nommée *Coleus Verschaffelti*. Voici comment on le prépare:

On place des feuilles fraîches de cette plante d'ornement dans un vase à ouverture large, mais facile à bien fermer, et l'on ajoute de l'alcool absolu acidulé avec quelques gouttes d'acide sulfurique. Après une infusion de vingt-quatre heures, on remplace par d'autres feuilles les premières presque totalement dépouillées; on filtre ensuite l'alcool chargé de la matière colorante et on l'emploie à teindre des bandes de papier à filtre que l'on fait sécher à l'air libre.

On obtient ainsi un papier réactif d'un rouge magnifique, dont la couleur passe plus ou moins au vert d'une belle nuance par l'effet des alcalis ou des terres alcalines. Ce papier, conservé dans des vases bien fermés, est beaucoup plus sensible que celui de tournesol faiblement rougi, de curcuma, etc. Il n'est pas modifié par l'acide carbonique et indique les moindres traces alcalines qui peuvent se trouver étendues dans l'eau en minime quantité. (*Bulletin de la Société d'encouragement de l'industrie*, mars 1869, et *Dingler's polytechniches journal.*)

Poudre contre la toux;

Par M. le Dr Guéneau de Mussy.

Poudre de gomme arabique	9 grammes.
Poudre de racine de belladone.	1 —

Mêlez.

On fait priser cette poudre dix à douze fois par jour, jusqu'à effet calmant, aux malades qui ont une toux fatigante et quinteuse avec expectoration presque nulle, et aux phthisiques qui se plaignent d'un chatouillement laryngé avec des accès de toux sèche et pénible.

Liniment contre les crevasses du mamelon;

Par M. le Dr Van Holsbeck.

Huile de cade.	7 grammes.
Huile d'amandes douces	6 —
Glycérine..	6 —

Mêlez. — Pour un liniment qu'on appliquera, à l'aide d'un pinceau sur le mamelon crevassé, chaque fois que l'enfant aura teté. — Si les crevasses sont très-profondes ou très-étendues, on augmentera la proportion d'huile de cade.

(*Union médicale.*)

Explosion produite dans l'exécution d'une ordonnance.

Chlorate de potasse.	8 grammes.
Hypophosphite de soude.	4 —
Sirop simple.	62 —
Eau.	145

Le préparateur, pour aller plus vite, mit ensemble dans un mortier les sels qu'il tritura vivement; une explosion eut lieu. Pour exécuter une semblable formule sans dangers, il faut dissoudre les sels séparément. (*Pharm. Jour.*)

T. G.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 6 JUILLET 1870.

3 août

Présidence de M. MIALHE.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

La Société reçoit : 1° une lettre par laquelle M. Duroy donne sa démission de membre résidant; 2° une lettre de M. Gonod, secrétaire de la Société de pharmacie du Puy-de-Dôme, demandant les noms des délégués de la Société de pharmacie de Paris au prochain congrès de Clermont-Ferrand. MM. Lefort et Mayet sont chargés de représenter la Société à ce congrès; 3° une lettre annoncant la mort de M. Ch. J. Moreau, pharmacien à Tours.

La Société reçoit les ouvrages imprimés suivants : 1° deux exemplaires d'un recueil des *Lois et règlements* sur la pharmacie en Belgique; 2° *Étude sur la préparotion, les caractères et la dialyse des principaux extraits pharmaceutiques*, par M. Lepage de Gisors; 3° le *Rapport général sur les travaux du conseil central d'hygiène du département de Seine-et-Oise*, publié par M. Rabot, membre correspondant; 4° le compte rendu des séances de la Société d'émulation et de prévoyance des pharmaciens de l'Est; 5° le Bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Bordeaux; 6° le journal de chimie médicale; 7° le journal de pharmacie et de chimie; 8° le journal de pharmacie d'Anvers; 9° l'Écho médical et pharmaceutique belge; 10° *American journal of Pharmacy*; 11° *Pharmaceutical journal and transactions*; 12° *The chemist and druggist*; 13° *Journal de pharmacie* de Lisbonne; 14° *El restaurador farmaceutico* de Madrid; 15° *l'Art dentaire*.

M. Mayet dépose sur le bureau quelques exemplaires de son rapport sur un *Projet d'association générale de prévoyance et de secours mutuels des sociétés de pharmacie de France*; ce rapport doit être discuté au prochain congrès de Clermont-Ferrand.

M. L. Soubeiran offre quelques exemplaires de son travail sur la *Pisciculture dans les Neilgherries* (Indes).

M. L. Soubeiran donne des renseignements très-intéressants sur la société de pharmacie de la Grande-Bretagne et sur le mode d'examen des pharmaciens de ce pays. Diverses notes et ouvrages imprimés sont joints à cette communication, parmi lesquels : *The calendar of the pharmaceutical society of Great Britain*, et *The registers of pharmaceutical Chemists and Druggists*.

M. L. Soubeiran présente diverses écorces de quinquina qui lui ont été remises par M. J. E. Howard, qui les a reçues lui-même de M. le docteur Anderson, de Darjeeling : 1° écorce du *cinchona calysaya*, de Darjeeling, âgé de trois ans ; 2° écorce d'hybride du *cinchona officinalis* et du *cinchona succirubra* ; 3° écorce du *cinchona succirubra*, envoyée au marché de Londres.

M. C. Méhu offre à la Société un exemplaire du *Traité de chimie médicale appliquée aux recherches cliniques* qu'il vient de faire paraître à la librairie Asselin.

M. Bussy présente, au nom de M. Carles, un travail sur la nature chimique du givre de vanille. Ce mémoire est renvoyé au comité de rédaction du journal de pharmacie.

A ce propos, M. Marais fait remarquer combien l'aspect physique des givres de vanille est différent suivant l'origine de ce produit. C'est ainsi que le givre de la vanille du Mexique est en petits cristaux transparents, tandis que celui de la Guadeloupe est cotonneux. MM. Bussy et Gobley émettent l'opinion que ces givres pourraient bien avoir des compositions différentes, ce qui expliquerait les divergences d'opinions des divers expérimentateurs.

M. Jungfleisch rappelle un travail de M. Stockeby sur un produit extrait de la vanille, différent du givre naturel.

M. F. Boudet rend compte de la discussion qui s'est élevée à l'Académie de médecine sur le vinage des vins et dont voici les conclusions :

1° L'alcoolisation des vins faits, plus généralement connue sous le nom de *vinage*, lorsqu'elle est pratiquée méthodiquement avec des eaux-de-vie ou des trois-six de vin, et dans des limites telles que le titre alcoolique des vins de grande consommation ne dépasse pas 10 p. 100, est une opération qui n'expose à aucun danger la santé des consommateurs.

L'Académie reconnaît que le vinage peut être pratiqué avec tout alcool de bonne qualité, quelle qu'en soit l'origine; toutefois, elle a tenu à marquer sa préférence pour les eaux-de-vie et trois-six de vin, parce qu'elle pense que les vins ainsi alcoolisés se rapprochent davantage des vins naturels.

2° Quant à la suralcoolisation des vins communs qui, pour la vente en détail, sont ramenés par des coupages au titre de 9 à 10 p. 100, l'Académie reconnaît qu'elle peut donner lieu à de fâcheux abus, mais aucune preuve scientifique ne l'autorise à dire que les boissons ainsi préparées, bien que différant sensiblement des vins naturels, soient compromettantes pour la santé publique.

La Société élit membre résidant M. Petit, et membres correspondants MM. V. Herran, John Elliot Howard et le docteur Rafaël Zaldivar.

MM. Jungfleisch, Planchon, L. Soubeiran, Marais et Jeannel sont élus membres de la Commission du prix à décerner à la meilleure des thèses soutenues à l'École de pharmacie de Paris pendant l'année scolaire. Conformément aux prescriptions du règlement, MM. les membres du bureau s'adjoindront à la Commission.

M. Guichard lit un travail sur la préparation du collodion, sur la substitution du papier-poudré, de la xyloïdine au coton-poudre dans cette préparation, et sur quelques applications nouvelles du collodion.

MM. L. Soubeiran et Mayet présentent M. Évans, président de la Société de pharmacie de Londres, comme membre correspondant.

La séance est levée à quatre heures et demie.

CHRONIQUE. — VARIÉTÉS.

— Par décret en date du 9 août rendu sur la proposition du ministre des lettres, sciences et beaux-arts, M. Gobley, membre et trésorier de l'Académie impériale de médecine, a été promu au grade d'officier dans l'ordre de la Légion d'honneur.

La viande de cheval. — Le 9 juillet 1866, M. le préfet de police a rendu une ordonnance autorisant et réglementant la boucherie de viande de cheval. Depuis cette époque un grand nombre de boucheries spéciales ont été successivement ouvertes à Paris et dans la plupart des grandes villes de France. A Paris, on a livré à la consommation :

En 1866 (du 9 juillet au 31 décembre) 902 chevaux (y compris quelques ânes et quelques mulets), qui, à raison de 200 kilogrammes environ de viande nets par chaque individu, représentent 180,400 kilogrammes; en 1867, 2,152 chevaux, 430,400 kilogrammes : la moitié de ce poids (215,200) montre une différence en plus de 34,000 kilogrammes sur les six derniers mois de l'année précédente; en 1868, 2,421 chevaux = 484,200 kilogrammes, qui représentent une différence totale en plus de 49,800 kilogrammes sur la consommation de l'année précédente. Ainsi, pour deux ans et demi et pour Paris seulement, 5,475 chevaux abattus pour la boucherie ont permis de livrer à la consommation 1,095,000 kilogrammes de viande (non compris le foie, la langue, le cœur, etc., qui sont aussi employés pour l'alimentation). Le prix de la viande de cheval est de plus de moitié moins élevé que celui de la viande de bœuf pour les morceaux correspondants. Le comité ne possède pas de renseignements exacts sur la quantité de chevaux abattus pour *toute* la boucherie de France; mais, d'après les renseignements partiels et d'après le nombre des villes où l'on a utilisé cet aliment, on peut fixer approximativement à 1 million pour 1867, et à 2 millions pour 1868, la quantité de viande de cheval qui est entrée dans la consommation. Dans le courant de cette année, le progrès de la boucherie de viande de cheval a continué à se faire remarquer. Ainsi on a établi des étaux à Toulouse, à Sédan, à Toulon, à Charleville, à Angers, à Marseille, au Havre, etc. L'accroissement de la consommation peut être considéré comme très-satisfaisant, surtout si l'on tient compte des préventions qui existent contre le nouvel aliment, et le peu de temps qui s'est écoulé depuis que l'administration en a autorisé la vente. Aussi il est très-probable que le chiffre de sa quantité serait encore bien plus considérable si, dans quelques localités, des mesures défavorables, onéreuses, et quel-

quefois même arbitraires, n'apportaient de graves entraves au commerce particulier de la viande de cheval. Le comité termine en proposant au ministre diverses dispositions relatives à l'abatage des chevaux, à l'inspection et à la vente de la viande de cheval, etc., dispositions qui auraient pour but de faire disparaître les entraves signalées (Rapport au ministre de l'agriculture). (*Cosmos.*)

Combustion humaine spontanée, par le Dr Bertholle. — Le 1er août 1869, vers huit heures du soir, je fus mandé par le commissaire de police pour l'accompagner rue Lemercier, 79, et constater les causes du décès d'une femme qu'on venait de trouver carbonisée dans sa chambre. Nous avons été suffoqués, en entrant, par une odeur nauséabonde, et nous avons trouvé le cadavre de cette malheureuse couché sur le côté gauche, entre la cheminée et le lit, qui n'étaient séparés l'un de l'autre que par un espace de 70 centimètres : la tête était à moitié sous le lit, et les jambes étaient placées en travers de la cheminée qui était sans feu et dont la trappe était d'ailleurs baissée. Le parquet était complétement détruit, plutôt charbonné que brûlé, et formait sous le corps une excavation, qui ne s'étendait qu'à quelques centimètres, et dans laquelle on voyait des fragments d'os, de côtes, une main et des débris incomplétement incinérés. La tête était bouffie, rouge violacé, mais elle ne présentait aucune trace de brûlure, pas même sur la face et les lèvres. Les cheveux, roulés en chignon derrière la tête, n'étaient pas brûlés. Le cou et la partie supérieure du tronc étaient intacts et seulement recouverts d'une poussière noirâtre qui paraissait être le résidu des vêtements. Le bras gauche avait totalement disparu depuis l'épaule, et ses débris se trouvaient probablement dans l'excavation dont nous avons parlé. Le bras droit avait perdu la main, désarticulée dans la jonction du poignet ; l'articulation du coude était largement ouverte et laissait saillir l'olécrâne dénudé ; toutefois, les muscles de l'avant-bras et du bras n'étaient pas détruits. La paroi latérale gauche et une grande partie de la paroi antérieure de la cage thoracique était enfoncée, largement ouverte, et il n'y existait

plus trace des organes qu'elle contenait. Les côtes inférieures étaient en grande partie détachées; l'abdomen n'avait plus de parois, et sa cavité était complétement vide des viscères, qui se trouvaient réduits en une suie grasse et noire, accolée contre la colonne vertébrale. A ce niveau il ne restait plus que les os du rachis; les muscles et les aponévroses avaient entièrement disparu. Il en était de même du bassin, dont il n'existait plus que le squelette, les muscles fessiers eux-mêmes ayant été totalement détruits. Les deux membres inférieurs, à partir de la naissance de la cuisse, étaient entiers; la peau était recouverte comme les épaules d'une poussière noirâtre, mais on ne voyait aucune trace de phlyctènes sur les parties conservées. On nous a raconté ensuite que cette femme, âgée de trente-sept ans, s'adonnait aux boissons spiritueuses, et presque exclusivement à l'eau-de-vie et à l'absinthe. Ce jour-là, on l'avait vue boire dès cinq heures du matin, et son mari nous a appris que souvent, le soir, elle était prise d'un tremblement nerveux convulsif. Elle était rentrée vers cinq heures de l'après-midi, et c'est vers sept heures, deux heures après, que le mari, en voulant ouvrir la porte de la chambre, la trouva tellement chaude qu'elle lui fit éprouver une sensation de brûlure. Il donna aussitôt l'alarme, et on pénétra par la fenêtre dans la chambre, qui était située au premier étage. On trouva alors le cadavre dans l'état et dans la position que nous avons décrits; le parquet brûlait encore, mais sans flamme, ou plutôt charbonnait tout autour du corps. Aucune trace d'incendie n'existait dans la chambre: les matelas, les draps, les rideaux du lit n'avaient subi aucune atteinte du feu, bien que, comme je l'ai dit, la tête fût en partie engagée sous ce meuble. On n'a trouvé près du cadavre aucun corps en ignition, ou ayant pu être en ignition, qui aurait pu communiquer le feu; la cheminée était vide et la trappe baissée; il n'y avait ni bougie, ni chandelier, ni réchaud, ni allumettes qui aient pu indiquer l'origine de la combustion. Aucun bruit, aucun cri n'ont été entendus soit par les voisins, soit par le marchand de vins dont la boutique est située immédiatement au-dessous; enfin, les habitants de la maison en face n'ont aperçu ni lueur, ni fumée, ni flamme qui aient pu donner l'éveil (Société médico-chirurgicale).

Thé en briques. — La fabrication du thé en briques paraît être en usage chez les Chinois depuis une dizaine d'années, mais elle a pris une grande extension dans les mains des agents russes à Kiachta. Il se présente sous trois formes : en grandes feuilles, en petites feuilles et en briques noires, qui sont composées de feuilles brisées ou de petits rameaux, auxquels on mêle les fragments et la poussière qui résultent de la fabrication ordinaire du thé. La masse est rendue humide au moyen de la vapeur comprimée dans des moules de bois, et chaque brique porte la marque de la fabrique sur une de ses faces. On les met en piles pour les faire sécher, à l'abri du soleil et de la pluie, mais exposées à un courant d'air de toutes parts. Quand elles sont parfaitement sèches, on les enveloppe de papier et on en forme des paquets de 36 briques enfermées dans un panier, qui sert d'emballage pour les expédier. Les marchands mogols s'assurent qu'elles sont bien préparées, en les mettant sur la tête ou sur le genou, et en cherchant à les briser avec les mains. Celles qui résistent à cette épreuve sont les meilleures.

En Mongolie et en Tartarie, voici de quelle manière on en fait usage : Les feuilles sont réduites en poudre en les broyant; on les fait bouillir dans de l'eau légèrement alcaline, avec un peu de sel et de graisse, et on décante avec soin la décoction. Les races nomades en boivent de vingt à quarante tasses par jour, en y ajoutant du lait, du beurre ou de la farine, et ils assurent que ce breuvage les maintient en parfaite santé.

(*Pharmaceutical Journal.*)

P. A. C.

Opium en Chine. — Le *Papaver somniferum*, L., et ses variétés sont aujourd'hui cultivés sur une très-large échelle dans le sud-ouest de la Chine. D'après M. le D[r] Thorel, cette culture se fait à une altitude de 1,500 mètres environ. La récolte se fait au moyen de cinq séries d'incisions pratiquées sur les capsules, en commençant par le bas, et au moyen d'un couteau à trois lames! on râcle le produit de l'exsudation quelques minutes ou quelques heures après l'incision, et le Chinois réunit le produit de sa récolte sur l'éminence hypothénare gauche, jusqu'à ce qu'il en ait ramassé une quantité

suffisante pour le mettre dans un pot. L'opium chinois, qui reste mou, est très-estimé et exclusivement destiné aux fumeurs d'opium du Laos et des provinces voisines. Depuis que la culture du Papaver s'est introduite dans le Yu-nan, on a marqué une mortalité très-grande des abeilles, qui abondaient autrefois dans ce pays. Les Chinois donnent à leurs porcs les feuilles et les débris des capsules du pavot, mais ces animaux maigrissent dès qu'on cesse cette nourriture, et doivent alors être tués immédiatement. J. L. S.

Conservation des œufs. — Nous trouvons dans le *Pharmaceutical Journal*, juin 1870, le procédé suivant pour conserver les œufs sans qu'ils perdent de leur fraîcheur et sans modifier leur coquille. On prend chaux vive, une livre; sel, une livre; salpêtre, 3 onces, et eau 25 litres: on fait bouillir douze à quinze minutes, et quand la liqueur est refroidie on y place les œufs le petit bout en bas: on fait usage d'un vase verni en plomb que l'on place dans une cave fraîche et sèche. Un autre correspondant du *Pharmaceutical Journal*, ayant remarqué que l'eau de chaux dénature non-seulement les coquilles, mais aussi le blanc et le jaune des œufs, propose le procédé qui suit: dissoudre dans 25 litres d'eau une once de crême de tartre, puis y ajouter à froid environ 2 onces de chaux éteinte; laisser déposer, et placer les œufs dans le liquide clair, de façon à ce qu'ils soient couverts; au bout d'un temps très-court on trouve la surface de la coquille couverte d'une infinité de petits cristaux (tartrate de chaux?). Les œufs ainsi traités se conservent très-bien. J. L. S.

Origine du Jalap de Tampico. — Le véritable Jalap, sur l'origine duquel on a été longtemps incertain, a été reconnu par Wanderoth être le produit du *Convolvulus purga*, qui après avoir été considéré par Hayne comme un *Ipomea*, et par Choisy comme un *Exogonium*, a reçu le nom définitif d'*Ipomea purga*. Mais le commerce introduit souvent sous le nom de Jalap des sortes qui diffèrent plus ou moins du vrai Jalap, et en particulier on a importé de grandes quantités d'une sorte moins riche en résine, moins purgative, mais que son prix moins élevé a fait accepter par le commerce. Désireux de connaître

l'origine de cette sorte, qui est désignée sous le nom de *Jalap de Tampico*, M. D. Hanbury s'adressa à M. H. Finck qui put lui procurer à grand peine un tubercule vivant, qui fut mis immédiatement en culture, et des échantillons d'herbier qui permirent de constater que la plante était un *Ipomea*. Les études faites depuis sur les fleurs qui parurent en octobre dernier, ont amené M. D. Hanbury à reconnaître que le végétal qui fournit le Jalap de Tampico est une espèce nouvelle, l'*Ipomea simulans* D. Hand., qui offre une grande analogie avec l'*Ipomea purga* Hayne par son feuillage et son port, mais qui en diffère par les caractères de sa corolle et de ses boutons.

Ipomea simulans D. Hanb. Radice tuberosâ, caule volubili herbaceo glabro, foliis ovatis, acuminatis, cordatis v. sagittatis, indivisis, pedunculis unifloris solitariis, sepalis parvis. (*Proceedings of the Linnean Society. — Pharmaceutical Journal*, juin 1870.) J. L. S.

Mort par inhalation de chlore. — Dans le courant de janvier 1870, on trouva mort au seuil de la cabine un homme chargé de la garde d'un petit bâtiment amarré dans la Liffeg (Irlande), tandis que ses deux compagnons gisaient sans connaissance auprès de lui, et purent, par des soins immédiats, recouvrer la santé. La cabine, théâtre de cet accident, était large et bien aérée, et les émanations du poêle, qui servait à la chauffer, ne furent pas considérées comme cause efficace, et le Dr Ch. A. Cameron, professeur d'hygiène à Dublin, l'attribua plutôt au chargement du navire : en effet, celui-ci renfermait une certaine quantité de sulfate de soude, *en vrac*, dans la cale, et plusieurs caisses de chlorure de chaux ; et l'on constata que plusieurs de ces caisses avaient laissé échapper leur contenu : le dégagement du chlore fut-il dû au contact d'une certaine quantité d'eau, ou bien résulta-t-il de l'élévation de température, causée par l'habitude où l'on est de faire le chargement du sel de soude aussi chaud que possible, dès qu'il est possible de le manier : c'est ce qu'il n'a pas été possible de préciser.

A l'autopsie faite trente heures après la constatation de l'accident, M. Cameron reconnut que les poumons étaient remplis d'un liquide doué d'une odeur sensible de chlore, odeur qui

ne fut pas remarquée quand on ouvrit l'abdomen, mais qui se retrouva très-caractérisée dans les ventricules du cerveau. (*Dublin Quarterly Journal of medical sciences*, t. CXVII, p. 116, 1870.) J. L. S.

— M. Hager donne le procédé suivant pour déterminer la qualité du castoréum :

1° Le goût du castoréum de Sibérie est beaucoup plus prononcé, en raison de sa richesse plus grande en castorine, dont il contient 4,6 p. 100, tandis que celui du Canada n'en donne que 1,98. On obtient facilement la castorine en épuisant le castoréum par de la benzine pure et en faisant évaporer dans un verre de montre, où reste la matière, mêlée d'une partie d'huiles volatiles.

2° Traité par le chloroforme, le castoréum donne une résine brune, qui est comme sèche, et a une odeur franche pour le produit du Canada, et qui, dans celui de Sibérie, est plus visqueuse et a une odeur plus forte ;

3° En traitant la poudre de castoréum d'abord par l'alcool, puis par l'acide chlorhydrique étendu, l'on obtient au bout de dix à vingt heures, un liquide jaune ou brun clair avec le castoréum du Canada, et brun foncé avec celui de Sibérie.

4° La poudre, macérée quelques heures dans une solution ammoniacale, donne un liquide plus foncé avec le castoréum de Sibérie.

5° La teinture alcoolique donne avec l'eau un liquide laiteux qui, additionné d'ammoniaque, s'éclaircit si la teinture est faite avec le castoréum de Sibérie, et reste plus ou moins louche dans le cas contraire. (*Hager's Centr. Halle*, n° 8, 1869; *Procced. of the Amer. pharm. Assoc.*, p. 188, 1870.) J. L. S.

M. Lefranc, pharmacien major, vient d'être promu à la première classe de son grade.

— M. Figuier, pharmacien aide-major de première classe, vient d'être nommé pharmacien-major de 2° classe.

— **École préparatoire de médecine et de pharmacie d'Alger** : M. Roy, bachelier ès sciences, est nommé préparateur de chimie et d'histoire naturelle à l'école préparatoire de médecine et de pharmacie d'Alger. (Emploi vacant).

— **Accident causé par l'acide phénique.** Un accident survenu récemment à un interne d'un hôpital de Londres, mérite d'être signalé à titre d'avertissement. Ayant eu l'occasion d'employer de l'acide nitrique pour cautériser un exsudat diphthéritique, ce jeune homme trempa dans cet acide un morceau de linge qui avait été en contact avec de l'acide phénique. Instantanément il se produisit une violente explosion qui lança des gouttes d'acide nitrique sur le visage de l'imprudent. On ne peut expliquer ce fait que par l'acide picrique.

(*Union médicale.*)

Baume de gurgum, *succédané du baume de copahu.* — Ce baume est retiré par incision du *Dipterocarpus incanus*. A Monthnein, il porte le nom d'huile de bois (*wood' oil*). On le vend dans les bazars de Calcutta comme un succédané du copahu, dont il a l'odeur. Ce baume est gris-blanc, opaque comme le miel; il se dissout dans le sulfure de carbone et dans l'éther. L'alcool le dissout à peine. A la distillation il fournit une petite quantité d'huile essentielle. Son bas prix tentera probablement les falsificateurs, mais il sera toujours facile à reconnaître de la manière suivante : On met dans une capsule 2 grammes de ce baume avec une égale quantité d'acide azotique ou chlorhydrique. Le mélange prend à froid une belle couleur rose violet. Le nitrate acide de mercure se colore en jaune. La magnésie ne se solidifie pas. Le copahu ne présente aucun de ces caractères. (*Journal de pharmacie* d'Anvers.)

P. A. C.

REVUE MÉDICALE.

Sur la vitalité du virus-vaccin; par M. Melsens.

Sans prétendre discuter les diverses opinions émises sur la nature du *virus-vaccin*, je me suis demandé s'il ne serait pas permis de le considérer comme un *ferment*, susceptible, quand on le place dans des conditions convenables, de se reproduire à

la façon du ferment alcoolique, ou de l'assimiler à certains ferments solubles tels que le principe actif du malt ou la partie soluble de la levûre de bière.

S'il en était réellement ainsi, le virus-vaccin devrait être *tué* ou rendu inactif par les corps qui détruisent la vitalité du ferment alcoolique; il en serait encore de même pour certaines actions physiques, par exemple lorsqu'on l'expose, à l'état humide, à une température un peu élevée. Par contre, ce virus devra résister à des températures très-basses dans les conditions de mes expériences récentes sur le ferment alcoolique. (*Comptes rendus*, t. LXX, séance du 21 mars 1870, p. 609.)

Voici le résultat d'une première expérience à ce sujet :

Du vaccin, *d'origine jennérienne,* a été recueilli à l'hôpital Saint-Pierre, à Bruxelles, le 14 juin 1870. Il m'a été remis le 18 du même mois, dans quatre tubes capillaires scellés à la cire à cacheter. J'ai enfermé ces quatre tubes dans un petit tube de verre d'un faible diamètre et à parois excessivement minces; ce tube a été ensuite scellé à la lampe, puis introduit au centre d'un tube large, à parois minces et bien garanti de l'action de la température extérieure par des enveloppes de linge. Le gros tube a été rempli d'acide carbonique solide, et l'on y a ajouté peu à peu de l'éther refroidi et de l'acide carbonique solide, de façon à maintenir le tube avec le vaccin au centre de la pâte, pendant environ une heure et demie, à une température de 78 degrés C. au-dessous de zéro.

M. le docteur Jacobs, médecin de l'École de médecine vétérinaire de Bruxelles, a fait usage de ces trois tubes le lundi 20 juin dernier. Voici ce qu'il m'écrit à ce sujet, en date du 28 juin :

« Deux tubes ont été employés pour vacciner un enfant de sept mois; cinq piqûres ont donné, le 27, cinq belles pustules, présentant à un degré remarquable le caractère du bon vaccin. Un tube a été employé le même jour pour vacciner un enfant de treize mois; quatre piqûres ont donné, le 27, trois belles pustules offrant le même caractère que chez le premier enfant.

Je poursuis mes recherches dans le but de savoir si de nouveaux faits pourront autoriser de nouveaux rapprochements entre le vaccin et certains ferments susceptibles de se reproduire

en dehors de l'économie vivante, en un mot, si le virus-vaccin peut être *semé* et peut se multiplier dans des vases de laboratoire. Quelques expériences m'autorisent à en conserver l'espoir.

Conclusion. — Abstraction faite de toute considération sur la nature du *virus-vaccin*, il est donc prouvé qu'un froid d'environ 80 degrés C. au-dessous de zéro ne détruit pas la vitalité, l'action spéciale du virus-vaccin. A cette même température, la vitalité du ferment alcoolique subsiste, comme je l'ai rappelé plus haut.

De l'action des alcalins sur l'organisme; par MM. Rabuteau et Constant.

En 1825, M. Chevreul publia dans les *Mémoires du Muséum d'histoire naturelle*, t. XII, ses recherches remarquables sur l'action simultanée de l'oxygène gazeux sur un grand nombre de substances organiques. Il démontra que telles substances organiques, qui ne se décomposeraient pas au milieu de l'atmosphère dans un temps déterminé, s'y décomposent plus ou moins vite dans ce même temps lorsqu'elles sont mises en contact avec les dissolutions alcalines, qui, sans la présence de l'oxygène, ne produiraient d'ailleurs aucune altération dans ces mêmes substances.

Plus tard, les thérapeutistes, se fondant sur les faits signalés par l'illustre chimiste, ont établi une théorie relative à l'action des alcalins. D'après cette théorie, qui n'était basée sur aucune expérience scientifique faite ni sur les animaux ni sur l'homme, et dont M. Mialhe a été un des principaux promoteurs, les alcalins devaient être des agents puissants d'oxydation, ils devaient augmenter l'urée et l'acide carbonique et, de plus, *activer la circulation*. Ils devaient, par conséquent, agir comme des médicaments précieux dans la glycosurie et dans l'albuminurie, en un mot reconstituer l'économie par leur action sur la nutrition.

Mais les résultats chimiques devaient bientôt faire justice de

cette théorie erronée et faire dire à Trousseau que *l'abus des alcalins avait fait plus de mal que l'abus de l'iode.* Il est en effet reconnu aujourd'hui que les alcalins sont toujours inutiles, sinon nuisibles, dans la glycosurie, ce qu'avaient déjà démontré d'une manière directe les expérieuces de M. Poggiale, qui a vu que le glycose ne diminuait pas dans l'organisme sous l'influence du bicarbonate de soude. Il est reconnu que ces mêmes médicaments produisent les effets les plus désastreux dans l'albuminurie. On sait également que les alcalins épuisent rapidement l'économie au lieu de la reconstituer.

Ces derniers faits ne sont pas admis par tous les médecins, entre autres par les médecins des eaux de Vichy. D'un autre côté, pour ruiner une théorie qui a la prétention de se baser sur des faits observés même en dehors de l'organisme, il faut lui opposer des expériences directes. C'est cette dernière tâche que nous avons entreprise, soutenus par la pensée d'être utiles à la science et à la pratique médicale. Nos expériences sont peu nombreuses encore, mais la rigueur que nous avons introduite dans le procédé que nous avons suivi, et les résultats concordants auxquels nous sommes arrivés, nous permettent déjà de poser des conclusions. D'ailleurs ces résultats expliquent tous les faits observés au lit du malade, effets inexplicables d'après la théorie que nous combattons ; ils viennent par conséquent jeter quelque jour sur l'action naguère si obscure des composés alcalins.

Nous avons expérimenté sur les bicarbonates de potasse et de soude. Pendant tout le temps de l'expérimentation, on a suivi un *régime aussi identique que possible* qui avait été adopté quelques jours auparavant, afin de discerner complétement l'action de ces médicaments.

L'un de nous a pris 5 grammes de bicarbonate de potasse par jour (2^{gr},5 au déjeuner et 2^{gr},5 au dîner), pendant cinq jours de suite. En comparant les quantités d'urée éliminée sous l'influence de ce sel et pendant les cinq jours précédents et les cinq jours suivants, nous avons vu que ce principe immédiat avait diminué d'au moins 20 p. 100. Le nombre des pulsations a diminué.

Chez une femme qui a pris, pendant sept jours, 6 grammes

de bicarbonate de potasse par jour, l'urée a diminué de 23 p. 100. *Le pouls a diminué ainsi que la température.* Ces trois résultats indiquaient évidemment un ralentissement des combustions.

Enfin l'un de nous a pris, pendant dix jours de suite, 5 grammes de bicarbonate de soude par jour. La diminution de l'urée a été parfois de plus de 20 p. 100, et les battements cardiaques se sont ralentis.

Nous ne notons ici que les résultats principaux de ces expériences, dont la première a duré quinze jours, la seconde dix-huit jours et la troisième vingt jours, en tenant compte du temps pendant lequel on dosait l'urée et l'on notait le pouls et la température, bien que l'on ne prît pas de médicament. Ces expériences seront d'ailleurs rapportées ailleurs avec tous les détails nécessaires. Nous dirons seulement que l'appétit a diminué, que l'un de nous fut obligé parfois de se forcer pour prendre la ration d'aliments qu'il s'était prescrite; nous dirons également qu'il s'est manifesté un commencement notable d'anémie, surtout chez la femme qui prit en tout 42 grammes de bicarbonate de potasse. Ce dernier fait prouve une diminution de globules, diminution que des expériences directes, commencées sur les animaux, nous ont déjà permis de constater. Enfin nous avons noté un affaiblissement général, surtout sous l'influence du bicarbonate de potasse.

Ces données expérimentales donnent l'explication d'un paradoxe thérapeutique que nous allons signaler d'abord; elles expliquent également les faits chimiques contraires à la théorie admise jusqu'ici, et rendent compte de l'épuisement produit par les alcalins.

1° Il existe un groupe de médicaments tempérants, les *refrigerentia* de Linné, parmi lesquels se trouvent les fruits acides. Or ces fruits acides donnent naissance à des carbonates alcalins dans l'économie : on était obligé d'admettre qu'ils agissaient d'abord comme tempérants, puis comme médicaments oxydants. Nos expériences prouvent que ces substances sont tempérantes, depuis le moment de leur introduction dans l'économie jusqu'à leur élimination complète.

2° Certaines maladies essentiellement fébriles, telles que le

rhumatisme articulaire aigu et même la pneumonie, sont heureusement influencées par les alcalins. On sait que ces médicaments, loin de produire des effets incendiaires, dus à un prétendu accroissement des oxydations, produisent dans ces maladies une détente générale, une diminution du pouls et de la température, ce qui est conforme à nos expériences.

3° Si les alcalins favorisaient les oxydations, ils devraient agir comme des médicaments héroïques dans la glycosurie et dans l'albuminurie. Or les eaux alcalines ont produit souvent les effets les plus désastreux dans ces maladies.

4° Les médicaments qui activent les oxydations accroissent la force vitale. Tel est le sel marin qui, ajouté en excès aux aliments, a produit, d'après des recherches de M. Rabuteau, une augmentation de l'urée de 20 p. 100 (1). Or les alcalins produisent des effets directement opposés. Nous dirons pourtant qu'à *très-faible dose* ils n'ont pas diminué les oxydations, qu'ils ont au contraire paru les augmenter, ce que nous expliquons par leur transformation en chlorure dans l'estomac à l'aide de l'acide chlorhydrique du suc gastrique. Mais alors il ne s'agit plus d'un médicament alcalin.

Tels sont les principaux résultats de nos recherches et les principales déductions qu'on en peut tirer. Quant à la raison des effets des alcalins, nous croyons qu'elle réside dans leur action primitive sur les globules sanguins qu'ils détruisent, attendu que ces globules sont des agents vecteurs de l'oxygène, par conséquent les agents directs des oxydations.

Nous ne dirons rien des alcalins considérés comme lithontriptiques vis-à-vis des calculs d'acide urique. Leur action est ici parfaitement claire, et nous n'avons rien à ajouter. Nous nous élèverons seulement contre l'opinion admise encore par quelques médecins, que les alcalins peuvent être utiles contre tous les calculs, même contre les calculs phosphatiques. En effet, dans nos expérienees, les urines qui ont été en général

---

(1) Cette augmentation de la combustion, produite par le sel marin, explique comment les animaux, soumis au régime salé par M. Boussingault et M. Plouviez, avaient plus de vigueur et n'*augmentaient pas de poids, bien que les aliments fussent consommés en plus grande quantité*.

claires sous l'influence des alcalins, étaient troubles le premier jour de l'ingestion de ces médicaments. Cette exception est conforme aux faits signalés dejà par Wöhler, qui a vu que, sous l'influence des alcalins, les urines laissaient déposer des phosphates terreux. Les dosages d'urée et les recherches pratiques que nécessitaient nos expériences ont été faites dans le laboratoire de M. Robin.

Prix proposés par l'Académie impériale de médecine pour l'année 1870. Parmi ces prix il en est quelques-uns qui intéressent les sciences physiques et naturelles, et auxquels nos confrères peuvent consacrer leurs recherches; par exemple : *le prix fondé par M. le baron Barbier*, en faveur de celui qui aura découvert des moyens complets de guérison pour des maladies reconnues le plus souvent incurables. On sait que ce prix peut également s'appliquer à la découverte d'un médicament nouveau d'une efficacité incontestable. Il consiste en une médaille de 2,000 ou de 3,000 fr. Des encouragements peuvent être accordés à ceux qui, sans avoir atteint le but indiqué dans le programme, s'en seraient le plus rapprochés.

Prix fondé par le docteur Orfila.—L'Académie met au concours la question suivante : de la digitaline et de la digitale.

Isoler la digitaline; rechercher quels sont les caractères chimiques qui dans les expertises médico-legales peuvent servir à démontrer l'existence de la digitale et celle de la digitaline.

Quelles sont les altérations pathologiques que ces substances peuvent laisser à leur suite dans les empoissonnements?

Quels sont les symptômes auxquels elles peuvent donner lieu ?

Jusqu'à quel point et dans *quelle mesure* peut et doit être invoquée l'expérimentation des matières vomies sur les animaux, de celles trouvées dans l'économie, ou des produits de l'analyse, comme *indice* et comme preuve de l'existence du poison et de l'empoisonnement ?

Ce prix sera de la valeur de 6,000 fr.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Synthèse d'un acide homologue de l'acide cinnamique; par MM. R. Fittig et P. Bieber (1). — En 1856, Bertagnini a réalisé la synthèse de l'acide cinnamique en faisant réagir à 130° équivalents égaux d'essence d'amandes amères et de chlorure d'acétyle :

$$C^{14}H^{6}O^{2} + C^{4}H^{3}ClO^{2} = C^{18}H^{8}O^{4} + HCl.$$

Ald benzoïque. Chlor. acétique. Ac. cinnamique.

En substituant au chlorure acétique le chlorure butyrique et maintenant le mélange à 130° pendant trois ou quatre jours, MM. Fittig et Bieber ont obtenu un homologue de l'acide cinnamique dont la formation peut être représentée par la formule suivante :

$$C^{14}H^{6}O^{2} + C^{8}H^{7}ClO^{2} = C^{22}H^{12}O^{4} + HCl.$$

Chlorure butyrique.

Il est évident qu'en substituant au chlorure butyrique tout autre chlorure acide on obtiendra d'autres acides de la même série. Les auteurs considérant que le nouvel acide présente avec l'aide cinnamique les mêmes relations que l'acide angélique par rapport à l'acide acrylique, le représentent comme étant de l'acide angélique phénylé, et lui donnent le nom d'*acide phénylangélique*.

Le nouvel acide cristallise par refroidissement de sa solution aqueuse bouillante en longues aiguilles incolores. L'eau froide ne le dissout que très-difficilement; l'alcool, au contraire, le dissont en abondance. Il fond à 84° et distille entraîné par un courant de vapeur d'eau. Il est sans odeur. Les auteurs ont analysé le sel de baryte $C^{22}H^{11}BaO^{4}$, et le sel de chaux $C^{22}H^{11}CaO^{4}$. Les solutions de ces sels donnent avec le perchlorure de fer un précipité fort analogue à celui que forment les cinnamates dans les mêmes conditions.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIII, p. 358.

Sur les formiates de plomb. Séparation des acides formique et acétique; par M. Barfœd (1). — L'auteur a repris l'étude des formiates de plomb, qui d'ailleurs, présentent avec les acétates les plus grandes analogies.

Le *formiate neutre* C^2HPbO^4 est le sel bien connu que l'on obtient en saturant l'acide formique par le carbonate de plomb. Il se dissout dans 63 parties d'eau froide et dans 5,5 parties d'eau bouillante. Il s'altère par l'ébullition, perd un peu de son acide formique, et donne une petite quantité des sels suivants.

Le *formiate bibasique* s'obtient en dissolvant un équivalent de litharge en poudre dans la solution d'un équivalent du précédent. Il constitue des cristaux fort analogues au sel neutre et qui ne renferment pas d'eau de cristallisation. Quand à sa solution on ajoute un sulfate alcalin, un précipité blanc cristallin et volumineux se forme : c'est un sulfate de plomb bibasique, $SO^3 2PbO$, sel peu stable auquel l'acide acétique enlève de l'oxyde de plomb.

Le *formiate tribasique* a été obtenu par M. Berthelot en ajoutant de l'ammoniaque à une solution tiède de formiate neutre de plomb, jusqu'à ce que la liqueur devînt louche, et laissant refroidir (2). L'auteur l'obtient en mettant en contact 2 équivalents de litharge pulvérisée avec 1 équivalent de formiate neutre dissous dans 60 à 70 fois son poids d'eau, et concentrant après que l'oxyde s'est dissous.

Le *formiate tétrabasique* se forme par l'action d'un excès de litharge sur le formiate neutre. Il constitue un composé jaune pulvérulent.

Les formiates de plomb sont insolubles dans l'alcool, les acétates de plomb neutre et bibasique sont au contraire solubles dans le même véhicule. L'auteur base sur cette différence un procédé de séparation des acides formique et acétique. Il conseille de traiter le mélange acide par l'oxyde de plomb jusqu'à réaction faiblement alcaline et d'ajouter à la liqueur filtrée 5 ou 6 fois son volume d'alcool qui précipite l'acétate de plomb tandis que le formiate reste en solution. Si le mélange acide pri-

---

(1) *Journal für praktische Chemie*. t. CVIII, p. 1.

(2) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLVI, p. 487.

mitif renferme des acides gras, supérieurs à l'acide acétique (propionique, butyrique, valérianique, etc.), ceux-ci se trouvent également précipités.

Sur l'essence de roses, par M. F. A. Flückiger (1). L'essence qui a servi à ces expériences avait été préparée à Londres par M. Hayburn avec une variété de roses que l'auteur désigne sous le nom de *Mitcham-rosen*. L'auteur s'est surtout occupé du stéaroptène.

Il a cherché, mais sans succès, à en déterminer la forme cristalline ; il a pu cependant constater qu'il constitue des pyramides à 6 faces qui n'appartiennent pas au système rhomboédrique. Soumis à l'analyse élémentaire, ses cristaux ont donné des résultats conformes aux expériences de Th. de Saussure et Blanchet, c'est-à-dire des chiffres qui correspondent à la formule générale $C^{2n}H^{2n}$. L'auteur a cherché à déterminer par la densité de vapeur la formule précise de ce carbure d'hydrogène, mais l'altérabilité de celui-ci sous l'influence de la chaleur ne le lui a pas permis. Le corps en question fond à 32°, 5 (35° d'après Saussure et Blanchet), se volatilise vers 150°, et bout à 275° en s'altérant assez rapidement. Le chromate de potasse et l'acide sulfurique le détruisent, mais les produits de la réaction n'ont pu être isolés et déterminés. L'oxydation au moyen de l'acide nitrique concentré fournit surtout de l'acide succinique et en moindre quantité des acides oxalique et butyrique qu'accompagnent probablement de l'acide valérianique et de l'acide formique. L'auteur pense que le stéaroptène de l'essence de roses se rapproche des carbures d'hydrogène de la paraffine (2).

---

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 126.

(2) Ces conclusions ne nous paraissent pas d'accord avec l'analyse élémentaire du stéaroptène. Cette analyse, en effet, conduit à la formule générale $C^{2n}H^{2n}$, tandis que les carbures dont le mélange constitue la paraffine appartiennent surtout à la série $C^{2n}H^{2n+2}$. E. J.

Sur l'acide mellique, par M. A. Baeyer (1). En 1799 Klaproth a découvert dans un minéral connu sous le nom de *pierre de miel*, un acide organique particulier qu'il nomma acide mellique. Depuis MM. Woehler et Liebig ont étudié ce composé et lui ont assigné la formule $C^4H^2O^8$; en même temps ils ont établi que la pierre de miel est un mellate d'alumine. D'autres chimistes, principalement Erdmann, ont poussé plus avant l'étude de cette substance intéressante, mais tous lui ont donné la composition qui résultait des analyses de MM. Woehler et Leibig. Les recherches de M. Baeyer dont nous allons rendre compte établissent au contraire que l'acide mellique n'a pas une constitution aussi simple et qu'il est lié étroitement aux composés de la série aromatique.

Tout d'abord, quelle est la composition exacte de l'acide en question?

Si on calcine un mellate neutre, on n'obtient pas de carbure d'hydrogène, l'acide mellique pouvant échanger tout son hydrogène contre un métal. C'est là une ancienne expérience d'Erdmann. Si on calcine, par exemple, du mellate de chaux, il se fait du carbonate de chaux, de l'oxyde de carbone et du charbon.

$$C^8Ca^2O^8 = C^2O^4.\ 2CaO + C^2O^2 + C^4.$$

Mais si on introduit dans la réaction un corps capable de fournir de l'hydrogène, si on calcine l'acide mellique avec de l'hydrate de chaux, ou même avec de la chaux sodée, on obtient des carbonates et de la benzine $C^{12}H^6$. Cette benzine peut avoir deux sources différentes : elle peut dériver directement de l'acide mellique, dont la formule serait $C^{24}H^6O^{24}$, d'après la réaction suivante

$$C^{24}H^6O^{24} + 6CaO = 6C^2O^4.\ 2CaO + C^{12}H^6;$$

ou bien encore elle peut prendre naissance par la condensation de l'acétylène

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6$$

lequel acétylène se formerait lui-même par la réaction suivante :

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. VII, Supplementband, p. 1.

$$C^8H^2O^8 + 2CaO = C^2O^4.2CaO + C^6H^2.$$

Dans le dernier cas seulement la formule ancienne serait admissible. Or il est d'autres faits qui ne permettent pas d'hésiter entre les deux formules. Si la seconde était exacte, l'acide mellique donnerait par fixation d'hydrogène soit un isomère de l'acide fumarique soit de l'acide succinique.

$$C^8H^2O^8 + H^2 = C^8H^4O^8 \text{ (ac. fumarique)}$$
$$C^8H^2O^8 + H^4 = C^8H^6O^8 \text{ (ac. succinique).}$$

Traité par l'amalgame de sodium, l'acide mellique donne un acide non volatil et décomposable par la chaleur à la manière des sucres, autrement dit un acide à équivalent élevé. Il est donc établi que l'acide mellique ne dérive pas de l'acétylène, mais bien de la benzine, et que sa formule est $C^{24}H^6O^{24}$. Il dérive de ce carbure au même titre que l'acide benzoïque : la fixation des éléments de l'acide carbonique sur la benzine donne l'acide benzoïque

$$C^{12}H^6 + C^2O^4 = C^{14}H^6O^4;$$

cette fixation répétée six fois donne l'acide mellique

$$C^{12}H^6 + 6C^2O^4 = C^{24}H^6O^{24}.$$

S'il en est ainsi, des termes intermédiaires, c'est-à-dire résultant de la fixation de 2, 3, 4, 5 fois les éléments de l'acide carbonique doivent exister. M. Baeyer a réussi à les préparer à l'exception d'un seul et cela en calquant une réaction très-élégante qui a été utilisée pour la préparation de l'acide benzoïque.

L'acide phtalique diffère de la benzine par deux fois les éléments de l'acide carbonique.

$$C^{16}H^6O^8 = C^{12}H^6 + 2C^2O^4.$$

Lorsqu'on le calcine avec un excès de chaux il donne de la benzine et de l'acide carbonique. Mais quand on chauffe avec précaution son sel de chaux, il ne perd que la moitié de son acide carbonique et se transforme en acide benzoïque, c'est-à-dire en un composé intermédiaire entre la benzine et lui. C'est cette méthode due à MM. Depouilly qui a servi à M. Baeyer : l'acide mellique chauffé dans certaines conditions perd deux

molécules seulement d'acide carbonique et donne un des acides intermédiaires cherchés, l'acide pyromellique :

$$\underset{\text{Ac. mellique.}}{C^{24}H^6O^{24}} = \underset{\text{Ac. pyromellique.}}{C^{20}H^6O^{16}} + 2C^2O^4.$$

L'auteur désigne sous le nom d'*acides benzolcarboniques* les acides qui dérivent ainsi de la benzine par fixation des éléments de l'acide carbonique.

$C^{12}H^6$	Benzine.
$C^{12}H^6 + C^2O^4 = C^{14}H^6O^4$.	Acide benzoïque.
$C^{12}H^6 + 2C^2O^4 = C^{16}H^6O^8$	— phtalique.
$C^{12}H^6 + 3C^2O^4 = C^{18}H^6O^{12}$	— trimésique.
$C^{12}H^6 + 4C^2O^4 = C^{20}H^6O^{16}$	— pyromellique.
$C^{12}H^6 + 5C^2O^4 = C^{22}H^6O^{20}$	— inconnu.
$C^{12}H^6 + 6C^2O^4 = C^{24}H^6O^{24}$	— mellique.

L'acide trimésique a été décrit par MM. Fittig et Furtenbach (1) : c'est un produit d'oxydation du mésitylène. Nous verrons plus loin qu'on peut l'obtenir en partant de l'acide mellique. L'avant-dernier terme de la série est inconnu.

Une réaction que nous avons déjà citée a permis à M. Baeyer de préparer une seconde série d'acides qui est en quelque sorte parallèle à la précédente.

Si, à l'aide de l'amalgame de sodium et de l'eau on fait agir l'hydrogène sur l'acide mellique, celui-ci en fixe 6 équivalents et donne de l'*acide hydromellique* $C^{24}H^{12}O^{24}$. De même l'*acide pyromellique* $C^{20}H^6O^{16}$ fixe 4 équivalents d'hydrogène et donne l'*acide hydropyromellique* $C^{20}H^{10}O^{16}$. De même d'ailleurs un des termes précédemment connus de la série, l'acide phtalique $C^{16}H^6O^8$, avait donné antérieurement à MM. Grœbe et Borne l'acide hydrophtalique $C^{16}H^8O^8$ par fixation de deux équivalents d'hydrogène. En résumé chacun des acides de la première série (benzolcarboniques) fixe une quantité d'hydrogène d'autant plus grande qu'il est d'un ordre plus élevé :

$$\underset{\text{Ac. phtalique.}}{C^{16}H^6O^8} + H^2 = C^{16}H^8O^8. \text{ (Ac. hydrophtalique).}$$

$$\underset{\text{Ac. pyromellique.}}{C^{20}H^6O^{16}} + H^4 = C^{20}H^{10}O^{16}. \text{ (Ac. hydropyromellique).}$$

$$\underset{\text{Acide mellique.}}{C^{24}H^6O^{24}} + H^6 = C^{24}H^{12}O^{24}. \text{ (Ac. hydromellique).}$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 308.

Les corps qui constituent cette deuxième série sont désignés sous le nom d'*acides hydrobenzolcarboniques*.

Ce n'est pas tout. On connait deux isomères de l'acide phtalique, l'acide isophtalique et l'acide téréphtalique. M. Baeyer a formé d'autres acides isomères de ceux dont nous venons de parler et présentant avec les isomères phtaliques des relations fort remarquables. Voici comment il les a obtenus.

En faisant agir l'acide sulfurique concentré sur l'acide hydromellique, il se forme deux acides différents : un acide benzolcarbonique, l'acide trimésique, et un isomère de l'acide pyromellique, l'*acide isopyromellique.*

$$\underset{\text{Ac. mellique.}}{C^{24}H^{12}O^{24}} + 3S^2H^2O^8 = \underset{\text{Ac. trimésique.}}{C^{18}H^6O^{12}} + 3C^2O^4 + 3S^2O^4 + 6H^2O^2.$$

$$\underset{\text{Ac. mellique.}}{C^{24}H^{12}O^{24}} + 3S^2H^2O^8 = \underset{\text{Ac. isopyromellique.}}{C^{20}H^6O^{16}} + 2C^2O^4 + 3S^2O^4 + 6H^2O^2.$$

C'est là une réaction identique à celle de MM. Grœbe et Borne qui, en traitant l'acide hydrophtalique de la même manière, ont obtenu simultanément les acides phtalique et benzoïque. Le nouvel isomère ainsi formé peut à son tour être hydrogéné et donner un acide hydrobenzolcarbonique isomère.

$$\underset{\text{Ac. isopyromellique.}}{C^{20}H^6O^{16}} + H^4 = C^{20}H^{10}O^{16}. \text{ (Ac. isohydropyromellique).}$$

Enfin ce dernier traité par l'acide sulfurique ne donne pas moins de cinq acides différents.

$$\underset{\text{Ac. isohydropyromellique.}}{C^{20}H^{10}O^{16}} + 2S^2H^2O^8 - 4H^2O^2 - 2S^2O^4 = \left\{ \begin{array}{ll} S^2O^4 + C^{20}H^6O^{16}. & \text{Ac. isopyromellique.} \\ S^2O^4 + C^2O^4 + C^{18}H^6O^{12}. & \text{Ac. hémimellique.} \\ S^2O^4 + 2C^2O^4 + C^{16}H^6O^8. & \text{Ac. phtalique.} \\ S^2O^4 + 2C^2O^4 + C^{16}H^6O^8. & \text{Ac. isophtalique} \\ S^2O^4 + 3C^2O^4 + C^{14}H^6O^4. & \text{Ac. benzoïque.} \end{array} \right.$$

parmi lesquels l'acide hémimellique $C^{18}H^6O^{12}$, isomère nouveau de l'acide trimésique.

Par la même réaction, c'est-à-dire sous l'influence de l'acide sulfurique, l'acide hydropyromellique donne trois acides de constitutions moins complexes.

$$C^{20}H^{10}O^{16}+2S^2H^2O^8-4H^2O^2-2S^2O^4=\left\{\begin{array}{l}C^{20}H^6O^{16}.\ \text{Ac. pyromellique}\\ C^2O^4+C^{18}H^6O^{12}.\ \text{Ac. trimellique.}\\ 2C^2O^4+C^{16}H^6O^8.\ \text{Ac. isophtalique.}\end{array}\right.$$

Ac. hydropyromellique.

parmi lesquels l'acide trimellique $C^{18}H^6O^{12}$, troisième isomère des acides trimésique et hémimellique.

En résumé, tous ces isomères sont obtenus au moyen des mêmes réactions. M. Baeyer les rapproche des isomères phtaliques de la manière suivante :

$C^{16}H^6O^8$.	Ac. phtalique.	Ac. isophtalique.	Ac. téréphtalique.
$C^{18}H^6O^{12}$.	— trimésique.	— hémimellique.	— trimellique.
$C^{20}H^6O^{16}$.	— pyromellique.	— isopyromellique.	— inconnu.

Ajoutons encore que par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur l'acide hydromellique $C^{24}H^{12}O^{24}$, ce dernier se transforme en un isomère, ce qui porte à deux le nombre des acides hydrobenzolcarboniques isomères.

$C^{20}H^{10}O^{16}$. Ac. hydroisopyromellique.
$C^{24}H^{12}O^{24}$. Ac. isohydromellique.

Nous avons indiqué seulement les faits généraux de l'important mémoire de M. Baeyer, l'espace ne nous permettant pas de décrire les propriétés des nombreux composés qui y sont étudiés.

JUNGFLEISCH.

AVERTISSEMENT DES RÉDACTEURS.

Nous n'avons pas à nous excuser auprès de nos lecteurs du retard qu'a éprouvé la publication de notre numéro d'octobre.

L'isolement dans lequel se trouve la ville de Paris, les nécessités de la défense, devenue le premier devoir et la principale occupation de tous les citoyens, sont autant d'obstacles matériels qui suffisent à expliquer ce retard.

Des préoccupations de même ordre dominent la science elle-même et font converger tous les efforts et toutes les recherches vers le but unique de la résistance. Le peu de travaux scientifiques qui se publient en ce moment ont pour objet surtout des questions d'alimentation et d'hygiène appliquées à l'état de siége.

Au milieu de ces difficultés, et malgré l'éloignement forcé de notre rédacteur principal renfermé dans Metz, dès le début de la campagne, nous n'avons pas hésité à continuer la série de nos publications, persuadés que nos lecteurs nous sauront gré de nos efforts et qu'ils sont disposés à nous tenir compte des rudes épreuves que nous subissons.

(*Pour les rédacteurs*, Bussy.)

Recherches thermo-chimiques sur les sulfures; par M. BERTHELOT.

J'ai formulé en 1867 un principe général de thermo-chimie qui permet de prévoir les réactions d'après le signe des quantités de chaleur mises en jeu, dans les conditions mêmes des expériences. Ce principe est indépendant des considérations fondées sur la cohésion, la solubilité ou la volatilité, lesquelles servent de base aux lois de Berthollet; mais il ne s'applique avec pleine certitude qu'aux réactions rapides, et dans lesquelles ne figure aucun corps éprouvant un commencement de décomposition spontanée.

C'est par ce principe que j'ai expliqué, dans de précédentes publications :

1° Les décompositions inverses des iodures par le chlore et des chlorures par l'acide iodhydrique, soit en Chimie minérale, soit en Chimie organique;

2° Les phénomènes contraires de la substitution de l'hydrogène par le chlore et de l'iode par l'hydrogène;

3° Les réactions hydrogénantes que l'acide iodhydrique exerce sur tous les composés organiques, réactions qui varient avec la concentration de l'acide;

4° Les conditions qui président à la formation et à la décomposition des chlorures acides et à celles des acides anhydres;

5° La décomposition de certains chlorures métalliques par l'eau et la réaction inverse de l'acide chlorhydrique sur les oxydes correspondants.

Par ce même principe, j'ai encore expliqué l'efficacité des doubles décompositions pour former les corps qui dégagent de la chaleur en se décomposant et les conditions singulières de la formation de ces corps; les phénomènes attribués à l'*état naissant;* les réactions endothermiques et exothermiques, etc., etc. Bref, je me suis efforcé de ramener à ce seul principe la plupart des phénomènes de la Statique chimique.

Aujourd'hui je me propose d'en faire l'application aux réactions multiples et souvent contraires que présentent les sulfures métalliques.

On sait quel parti l'analyse chimique tire des réactions exercées par l'hydrogène sulfuré sur les solutions métalliques. Tantôt le sel dissous n'éprouve aucune réaction de la part de l'hydrogène sulfuré sur les solutions métalliques. Tantôt le sel dissous n'éprouvé aucune réaction de la part de l'hydrogène sulfuré, non plus que des sulfures alcalins; tantôt il fournit des précipités diversement colorés. Ces précipités se forment dans la liqueur, quelle qu'en soit l'acidité; ou bien ils apparaissent seulement sous l'influence des sulfures alcalins; ou bien encore ils se forment dans les liqueurs neutres, et ils se redissolvent sous l'influence des acides minéraux, soit dilués, soit concentrés. Jusqu'ici ces réactions multiples n'ont pas été prévues à l'avance, parce qu'elles échappent pour la plupart aux lois ordinaires de la Statique chimique. La décomposition d'un sulfure insoluble par un acide, avec formation d'un sel soluble et d'hydrogène sulfuré dissous, est même en contradiction formelle avec les lois de Berthollet.

Je me propose de montrer que ces phénomènes divers, et jusqu'ici inexpliqués, sont conformes au principe général de thermo-chimie rappelé ci-dessus. J'entrerai dans les détails, parce qu'ils sont la vraie pierre de touche des théories (1).

I. — Réaction des sulfures alcalins sur les sels métalliques en dissolution.

En général les sulfures alcalins donnent naissance à des sulfures métalliques, lorsqu'ils agissent sur des sels métalliques dissous. Calculons la chaleur dégagée. Soit le système initial suivant : potasse, hydrogène sulfuré, sel métallique, tous ces corps étant supposés dissous dans une grande quantité d'eau, et soit le système final : sel de potasse et sulfure métallique. On peut passer d'un système à l'autre en suivant deux marches différentes.

---

(1) Les chiffres cités dans le cours de ce mémoire sont les valeurs moyennes que l'on obtient en combinant les expériences de MM. Hess, Andrews, Graham, Favre et Silbermann, Abria Woods, Thomson, Marié-Davy et Troost, Hautefeuille, Berthelot et Longuinine, etc.

Première marche.

Première réaction : Potasse + sel métallique = sel de potasse + oxyde métallique.

Deuxième réaction : Oxyde métallique + hydrogène sulfuré dissous = sulfure métallique + eau.

La première réaction donne lieu à un dégagement de chaleur + A, parce que l'union de la potasse avec les acides étendus dégage presque toujours plus de chaleur que l'union des mêmes acides avec les oxydes métalliques (1), lorsqu'il y a formation de sels solubles. D'après l'expérience, A dépasse 3,000 calories pour 1 équivalent (O = 8 grammes).

La seconde réaction donne aussi lieu à un dégagement de chaleur, + B, savoir :

B égale ou dépasse 7,600 calories.

Formation	de ZnS	+ 7600
—	de FeS	+ 8300
—	de CuS	+ 15400
—	de PbS	+ 10200
—	de AgS	+ 28700

La chaleur dégagée par la somme des deux réactions A + B égale ou dépasse donc 10,600 calories.

Deuxième marche.

Première réaction : Potasse et hydrogène sulfuré dissous = sulfure alcalin dissous.

Deuxième réaction : Sulfure dissous + sel métallique = sulfure métallique + sel alcalin.

La première réaction dégage + 3,600 pour 1 équivalent.

Soit X la quantité dégagée par la deuxième réaction, on a

$$A + B = 3600 + X,$$

(1) La seule exception connue est la réaction de l'acide cyanhydrique sur l'oxyde de mercure, laquelle dégage plus de chaleur que celle du même acide sur la potasse. Aussi la potasse ne précipite-t-elle point l'oxyde de mercure dans les solutions du cyanure.

mais

$$A + B > 10600,$$

donc X est positif et dépasse 7,000 calories. La formation des sulfures métalliques par la réaction des sels métalliques dissous sur les sulfures alcalins se produira donc d'une manière nécessaire.

II. — Réaction des acides sur les sulfures alcalins.

Les sulfures alcalins sont décomposés en général par les acides avec formation d'un sel correspondant et d'hydrogène sulfuré :

$$KS + HCl = KCl + HS.$$

La réaction peut avoir lieu entre les corps anhydres ou entre les corps dissous. Dans le dernier cas, l'hydrogène sulfuré peut demeurer dissous ou bien prendre la forme gazeuse.

Or, dans tous les cas, la réaction est nécessaire, d'après notre principe. En effet, en partant des éléments libres à la température ordinaire,

K + S = KS solide	+ 45300	Dissous	508
H + Cl = HCl gaz	+ 23900	Dissous.	413
	69200		921
K + Cl = KCl solide	102700	Dissous.	98400
H + S = HS gaz. .	2350	Dissous	5700
	105050		104100

Donc la réaction KS + HCl = KCl + HS dégage :

Tous les corps étant supposés isolés, + 36,200;

Tous les corps étant supposés dissous, + 12,000;

Enfin, tous les corps demeurant dissous, à l'exception de HS, qui devient gazeux, + 8,700.

Soit encore la réaction d'un oxacide sur un sulfure alcalin :

NaO dissoute + HS dissous, + 3600,
NaO dissoute + SO^4H dilué, + 16000,
NaO dissoute + $C^4H^4O^4$ dilué, + 134000.

D'où il suit que la réaction de l'acide sulfurique étendue sur le sulfure alcalin dissous, avec formation d'hydrogène sulfuré

dissous, dégage + 12,400, et celle de l'acide acétique, + 9,800.

Si l'hydrogène sulfuré devient gazeux, l'acide sulfurique dégage 9,100, et l'acide acétique 6,500 calories. Toutes ces réactions se produiront donc d'une manière nécessaire.

Entre les acides qui décomposent les sulfures alcalins, l'acide carbonique se distingue par des réactions toutes spéciales; on sait en effet que l'acide carbonique en excès décompose les sulfures dissous, tandis que l'hydrogène sulfuré employé sous forme gazeuse et en excès décompose aussi les carbonates alcalins dissous, ou même anhydres. Ces deux réactions inverses ont été étudiées, entre autres, par Henry, et discutées avec beaucoup de sagacité par Gay-Lussac : il les explique par la décomposition partielle que les bicarbonates alcalins (1), pris isolément, manifestent déjà à la température ordinaire, la décomposition se poursuivant et devenant complète sous l'influence de l'hydrogène sulfuré et en vertu d'un mécanisme purement physique, que Gay-Lussac ramène expressément à « la « théorie des vapeurs. » Quel que soit le mérite de ces explications, il y manque deux points essentiels, à savoir ; pourquoi l'acide carbonique commence à décomposer les sulfures dissous, et pourquoi l'acide sulfhydrique commence à décomposer les carbonates neutres. C'est cette double lacune que je vais essayer de combler.

Examinons d'abord la formation des carbonates et celle des sulfures, pris isolément :

Carbonate neutre :

NaO en solution étendue	+ CO^2 dissous	dégage. . . .	10000	
— —	+ CO^2 gazeux	—	13800	environ

Bicarbonate :

NaO dissoute	+ CO^2 dissous	dégage	11000	
— —	+ CO^2 gazeux	—	16300	environ

Sulfure :

NaO en solution étendue	+ HS dissous	dégage. . .	3600
— —	+ HS gazeux	— . . .	6900
— —	+ H^2S^2 dissous	— . . .	7200
— —	+ H^2S^2 gazeux	— . . .	12800

Il résulte de ces chiffres que l'acide carbonique *dissous ou gazeux* doit déplacer l'acide sulfhydrique sous forme dissoute, et cela, soit qu'il forme un carbonate neutre, soit qu'il forme un bicarbonate. L'acide sulfhydrique, ainsi devenu libre dans la dissolution, se dégage ensuite et à mesure, s'il est entraîné par un courant gazeux.

La réaction inverse exige une discussion plus approfondie. Dans une dissolution étendue, elle résulte, comme Gay-Lussac l'a fort bien reconnu, de la transformation du carbonate neutre en bicarbonate, et de la décomposition spontanée que ce dernier éprouve à la température ordinaire. En vertu de cette dernière décomposition, une partie de l'acide carbonique se trouve à l'état libre dans la liqueur, et, par conséquent, susceptible d'être entraînée par le courant gazeux. Si le bicarbonate se régénère incessamment par quelque réaction, la totalité de l'acide carbonique finira par être éliminée. Il faut donc établir qu'un carbonate neutre en dissolution est changé par un excès d'acide sulfhydrique gazeux en bicarbonate. La réaction est la suivante :

$$C^2O^4, 2NaO + H^2S^2 = C^2O^4, NaO, HO + NaS, HS.$$

Le calcul thermique se décompose en deux parties :

Séparation du carbonate neutre en bicarbonate et alcali libre.	— 9200
Union de l'alcali libre avec l'acide sulfhydrique gazeux . . .	+ 13000
	+ 4600

La réaction dégage 4,600 calories : sa réalisation est donc conforme au principe. Mais elle ne saurait avoir lieu, si ce n'est au contact du gaz sulfhydrique et de la dissolution. Le bicarbonate produit, étant instable par lui-même, exhale une partie de son acide carbonique dans l'atmosphère de gaz sulfhydrique, en présence de laquelle il prend naissance.

On voit par là que la réaction d'un excès d'acide sulfhydrique se produira seulement avec le corps gazeux; tandis que celle d'un excès d'acide carbonique aura lieu même en dissolution les carbonates dissous doivent donc être plus difficiles à décomposer par un excès d'acide sulfhydrique que les sulfure dissous par un excès d'acide carbonique : opposition déjà re-

marquée par Henry dans ses expériences, et qui avait excité l'étonnement de Gay-Lussac.

III. — Réaction de l'hydrogène sulfuré sur les divers sels métalliques; et réaction des acides sur les sulfures métalliques.

Je prendrai comme types les sulfures des métaux suivants : zinc et fer, plomb, cuivre, argent, lesquels fourniront des exemples de toutes les réactions essentielles.

Sulfures de zinc et de fer.

L'oxyde de zinc, réagissant sur les acides, dégage les quantités de chaleur suivantes, lesquelles sont à peu près les mêmes avec l'oxyde anhydre ou hydraté :

ZnO	+ HS dissous.	7,600 (1)
—	+ HS gazeux.	11,000
—	+ SO^4H dilué.	11 à 12,000
—	+ HCl ou AzO^6H dilués . .	10 à 11,000
—	+ $C^4H^4O^4$ dilué.	7,600

Il résulte de ces nombres que :

1° Les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique étendus doivent décomposer le sulfure de zinc, en formant de l'hydrogène sulfuré dissous : ce dernier prendra consécutivement la forme gazeuse sous l'influence d'un courant gazeux ou de la vapeur d'eau.

La décomposition s'effectuera mieux avec les acides concentrés, parce que de tels acides dégagent plus de chaleur en s'unissant à l'oxyde de zinc (2); l'excès suffit pour expliquer la formation immédiate du gaz sulfhydrique.

2° A l'inverse, l'hydrogène sulfuré gazeux produira un commencement de décomposition sur les sels neutres de zinc en

---

(1) Ce nombre est probablement un peu trop faible.

(2) Ils dégagent en plus la somme des valeurs absolues de la chaleur qui serait dégagée par leur dissolution dans un excès d'eau pure, et de la chaleur qui serait absorbée par la dilution des solutions de sulfate de zinc dans ce même excès d'eau pure ou acidulée.

dissolution, spécialement sur le chlorure et l'azotate; mais l'action s'arrêtera presque aussitôt, dès que l'acide formé dans la solution tendra à se concentrer.

3° L'acétate de zinc (et les sels organiques analogues) pourra être décomposé complétement sous l'influence d'un excès d'hydrogène sulfuré gazeux.

Toutes les circonstances observées dans les expériences sont en conformité parfaite avec ces prévisions thermochimiques.

Soit maintenant le protoxyde de fer. Ce corps dégage à peu près les mêmes quantités de chaleur que l'oxyde de zinc, en réagissant sur l'hydrogène sulfuré et sur les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, acétique. Aussi les réactions de l'hydrogène sulfuré sur les protosels de fer, et celles de sulfure de fer sur les acides sont-elles analogues, en général, à celles des sels de zinc (1). En effet, les acides minéraux décomposent le sulfure de fer, tandis que l'hydrogène sulfuré gazeux détermine un commencement de précipitation dans une solution d'acétate ferreux.

Sulfure de plomb.

PbO (2) +	HS dissous	dégage	10,200
—	HS gazeux	—	13,500
—	AzO^6H étendu (sel soluble). . . .	—	9,500
—	HCl étendu (sel insoluble). . . .	—	11,200
—	SO^4H étendu (sel insoluble). . .	—	11,300
—	$C^4H^4O^4$ étendu (sel soluble). . .	—	7,200

Il résulte de ces nombres que :

1° Les sels de plomb solubles seront décomposés par l'hydrogène sulfuré dissous ou gazeux;

2° Le gaz sulfhydrique décomposera tous les sels de plomb, y compris le sulfate et le chlorure;

3° Les acides qui forment des sels insolubles (chlorure, sulfate) correspondent à peu près au même chiffre que l'acide sulfhydrique dissous; ils seront difficilement décomposés par cet agent, et la réaction changera de signe avec la concentration

(1) Sauf de légères différences de détail, qui trouveront sans doute leur explication dans des déterminations calorimétriques plus précises.

(2) Anhydre ou hydraté.

des acides, laquelle augmente la chaleur dégagée; on sait, en effet, que le sulfure de plomb est décomposé par les acides chlorhydrique et sulfurique un peu concentrés;

4° Cette réaction inverse n'a pas lieu avec l'acide acétique, parce que l'écart est trop grand pour être comblé par la faible chaleur de dissolution de cet acide.

Sulfure de cuivre.

CuO +	HS dissous	dégage	15,400
—	SO^4H étendu	—	6,800
—	HCl et AzO^6H étendus	—	6,400
—	$C^4H^4O^4$ étendu	—	5,200

Ces quantités sont à peu près les mêmes avec l'oxyde anhydre ou hydraté.

Il résulte de ces nombres que les sels de cuivre en solutions étendues seront décomposés par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de cuivre ne se dissoudra pas dans les acides étendus. Cependant les acides chlorhydrique ou sulfurique extrêmement concentrés pourront le décomposer, parce que leur union avec l'oxyde métallique dégage en plus la somme de la quantité de chaleur correspondante à leur dissolution dans l'eau et de la quantité de chaleur (prise avec le signe contraire) qui serait absorbée par le fait de la dilution de la solution du sel métallique formé.

Toutes ces prévisions sont vérifiées par l'expérience.

Sulfure d'argent.

AgO +	HS dissous	dégage	28,000
—	SO^4H étendu (sel en partie insoluble)	—	10,400
—	AzO^6H étendu (sel soluble)	—	7,000
—	HCl étendu (sel insoluble)	—	23,000

Les sels d'argent, le chlorure compris, seront donc en général décomposés par l'hydrogène sulfuré; tandis que le sulfure d'argent ne se dissoudra pas dans les acides étendus.

Signalons enfin ces dernières conséquences du principe, conséquences que l'expérience confirme.

Le sulfure de plomb, introduit dans la solution d'un sel de cuivre, doit en précipiter le cuivre sous forme de sulfure; car la séparation de l'oxyde de cuivre uni aux divers acides dans les

sels absorbe moins de chaleur que celle de l'oxyde de plomb uni aux mêmes acides, tandis que l'union de l'oxyde de cuivre avec l'hydrogène sulfuré dégage plus de chaleur que l'union de l'oxyde de plomb. La somme des valeurs absolues de ces deux quantités, laquelle détermine le sens de la réaction, est comprise entre 7,000 et 10,000 calories.

Le sulfure de plomb doit également précipiter, et précipite en effet l'argent sous forme de sulfure dans une solution de nitrate d'argent; car cette réaction dégage 20,000 calories.

Enfin le sulfure de cuivre décompose l'azotate d'argent dissous, avec formation de sulfure d'argent: réaction prévue, car elle dégage 12,000 calories.

On voit que notre principe permet d'annoncer à l'avance toutes les circonstances essentielles des réactions que l'hydrogène sulfuré exerce sur les solutions métalliques, ainsi que les circonstances des réactions que les divers acides exercent sur les sulfures, alors même que ces réactions sont contraires aux lois de Berthollet. Les vérifications les plus décisives peut-être que l'on puisse citer sont les cas dans lesquels une réaction change de signe thermique :

Soit, par exemple, lorsqu'on passe d'un corps à un autre dans une même série de substances analogues (action des acides étendus sur les sulfures alcalins, sur les sulfures de zinc et de fer, sur les sulfures de cuivre et d'argent);

Soit encore lorsque les réactions entre les mêmes composés sont renversées par le simple changement de quelque circonstance physique qui modifie les quantités de chaleur mises en jeu (action inverse des acides étendus et des acides concentrés sur le sulfure de plomb).

Voici quelques autres exemples d'un renversement dans les réactions, corrélatif avec le changement de leur signe thermique sous l'influence d'une inégale concentration :

IV.

D'après Grégory, le chlorure d'argent récemment précipité est décomposé complétement par la potasse concentrée, avec formation d'oxyde d'argent et de chlorure de potassium. En

présence d'une solution très-étendue, non-seulement la réaction n'a plus lieu, mais l'oxyde d'argent décompose le chlorure de potassium, avec formation de chlorure d'argent et de potasse caustique. Ces réactions singulières et opposées pouvaient être prévues. En effet,

Ag + Cl = AgCl dégage.	34,800	Ag + O = AgO dégage. .	6,100
K + O = KO diluée. .	76,300	K + Cl = KCl dissous. .	97,800
	111,100		103,900

La réaction

$$AgO + KCl + Aq = AgCl + KO + Aq$$

dégage donc + 7,200 environ, dans des solutions étendues : ce qui explique la décomposition du chlorure de potassium par l'oxyde d'argent.

Pour rendre compte de la réaction inverse, il suffit de remarquer qu'en présence d'une moindre quantité d'eau la formation de la potasse dégage de moins en moins de chaleur. La diminution peut s'élever jusqu'à 12,900, limite relative à l'hydrate de potasse solide : KO,HO. Au contraire, la formation du chlorure de potassium dans une solution concentrée absorbe moins de chaleur que dans une solution étendue; si le sel se séparait sous forme solide, la différence serait 4,200. La limite des quantités de chaleur dégagées par les réactions ci-dessus sera donc :

Ag + Cl = AgCl.	34,800	Ag + O = AgO	6,100
K + H^2O^2 = KOHO solide	63,400	K + Cl = KCl solide . .	102,000
	98,200		108,100

La réaction inverse, pour de tels systèmes,

$$AgO + HO + KCl = AgCl + KO,HO,$$

dégagerait donc 10,000 calories environ. A la vérité, cette réaction n'est guère possible physiquement, à la température ordinaire. Mais elle devient possible, et elle a lieu en effet, avec la potasse en fusion, condition qui diminue à peine de 2,000 à 3,000 calories le nombre précédent. La réaction doit aussi avoir lieu, et elle a lieu en effet, avec la potasse en solution très-concentrée, tant que subsiste le signe de la différence précé-

cédente Au delà de ce terme, c'est-à-dire dans des dissolutions plus étendues, c'est la réaction inverse que l'on observe.

V.

La préparation de la potasse caustique, au moyen de la chaux éteinte et du carbonate de potasse, va nous fournir une autre vérification des mêmes principes. On sait, en effet, que le carbonate de potasse, en solution étendue, est décomposé par l'hydrate de chaux, avec formation de carbonate de chaux et de potasse caustique. Ce résultat pouvait être prévu d'après les nombres suivants :

CO^2 gazeux + KO en solution étendue = KO,CO^2 dégage. . . . 12,800
CO^2 gazeux + CaO,HO — = CaO,CO^2 — 14,700

Ainsi l'hydrate de chaux doit décomposer le carbonate de potasse, en solution étendue, avec dégagement de 2,000 calories environ.

Mais la réaction du gaz carbonique sur l'hydrate de potasse solide, avec formation de carbonate neutre solide, dégagerait environ 25,000 calories chiffre très-supérieur à 14,700. Si l'hydrate de potasse est dissous dans une petite quantité d'eau, la réaction dégagera des quantités comprises entre 25,000 et 12,800, et qui s'écarteront d'autant plus du dernier chiffre que la solution sera plus concentrée. Il existera donc une concentration limite, pour laquelle l'hydrate de chaux cessera d'agir sur le carbonate de potasse. Pour une concentration plus grande, la réaction inverse deviendra possible, c'est-à-dire que la potasse décomposera le carbonate de chaux.

Toutes ces conséquences sont conformes aux circonstances bien connues, mais jusqu'ici inexpliquées, de la préparation des lessives alcalines.

Je ne citerai pas pour le moment de nouveaux exemples, me proposant de revenir encore sur ce sujet. Qu'il me soit permis d'y insister; car il s'agit de savoir si la statique de Berthollet, qui a si longtemps régné dans la science, ne doit pas être remplacée par des lois plus profondes et plus générales.

Étude chimique du givre de vanille.

Par P. Carles.

Quand on conserve la vanille dans un lieu légèrement humide (Guib.), ou sec (Gobley), elle se recouvre bientôt de cristaux aiguillés, dont la nature chimique ne nous paraît pas avoir été encore parfaitement établie.

Tout d'abord, et cette erreur a été conservée dans des ouvrages récents, Bucholz, Vogel avaient pris ces cristaux pour de l'acide benzoïque ou cinnamique. D'après Wittstein de Munich ce serait de la coumarine. Un des premiers, M. Vée (1), comparant les points de fusion de ces divers corps, releva l'erreur et montra que c'était un acide particulier. A la même époque M. Gobley (2) étudia les caractères chimiques de ces cristaux, qu'on désignait sous le nom impropre de givre, les rapprocha de la coumarine, et proposa le nom de *vanilline* ou principe aromatique de la vanille.

Plus tard, en Allemagne (3) Stokkeby reprenait le même sujet. Il fixait le point de fusion du givre à 82° au lieu de 76 (Gobley), 78 (Vée) et en vertu de ses propriétés acides l'appelait *acide vanillique.* Enfin tandis que d'après M. Gobley, ces cristaux avaient pour formule $C^{20}H^{6}O^{4}$, ce serait $C^{34}H^{22}O^{10}$ d'après le chimiste allemand. Le peu de rapport que présentent ces formules indiquait que leurs auteurs n'avaient pas eu affaire sinon aux même cristaux, du moins à des produits d'égale pureté, comme le font pressentir du reste les divers points de fusion.

C'est là surtout, la cause qui nous a en engagé à réprendre cette étude. — Au lieu d'extraire le givre de la vanille, nous avons préféré purifier celui qui se dépose au fond des boîtes où

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XXXIV, p. 412.
(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XXXIV, p. 404.
(3) *Zeitschr. Chem.*, 1865, p. 467, et même recueil, 4e série, t. III.

on la conserve. Nous faisons pour cela une solution aqueuse saturée à l'ébullition et la passons sur un filtre mouillé; par le refroidissement, le givre se dépose, on lui fait subir deux ou trois cristallisations successives. Si le refroidissement est lent, ces cristaux se présentent sous forme de prismes transparents, incolores, susceptibles, dans les eaux mères, d'acquérir plus de deux centimètres de longueur. Quand ils sont bien purs, leur odeur est très-faible mais s'exalte par la chaleur, leur saveur est piquante.

Ils fondent entre 80° et 81°. Quand on les chauffe sur une lame de platine ils se volatilisent sans décomposition et se subliment très-bien dans un tube à la manière de l'acide benzoïque; mais, si on essaye de les distiller dans une cornue, ils passent difficilement vers 280° en se résinifiant. Le givre est très-soluble à froid dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, les huiles fixes et volatiles. Il est peu soluble dans l'eau froide et quand on le chauffe dans ce liquide il fond avant de se dissoudre; il est d'ailleurs très-soluble à 100°.

Sa réaction est très-acide au tournesol, il décompose les bicarbonates alcalins avec légère effervescence sature parfaitement la dissolution des bases alcalines à froid et les bases solides à chaud.

L'acide sulfurique concentré et pur jaunit à froid, mais si cet acide contient des traces d'acide nitrique, on obtient comme avec la brucine une couleur rouge; le même effet se produit avec les cristaux souillés de produits résineux.

L'acide nitrique étendu l'attaque lentement et paraît former avec lui des produits de substitution; mais, si cet acide est concentré, la réaction est très-vive et le convertit en A. oxalique.

Le chlore, le brome le brunissent très-rapidement.

Il se dissout dans les solutions alcalines, et en est reprécipité par les acides. La solution alcoolique de potasse ne paraît pas l'altérer sensiblement.

Il colore les persels de fer en bleu, réduit le nitrate d'argent à chaud; il précipite abondamment les acétates de plomb.

L'analyse élémentaire m'a donné :

	Trouvé.		Calculé.
Carbone.	63,14	63,13	65,15
Hydrogène.	5,55	5,69	5,26
Oxygène.	31,30	31,17	31,59

ce qui correspond à $C^{16} H^{8} O^{6}$, comme l'indique la combustion du sel de plomb dont l'équivalent est 255,47 — 254,81,

Combinaisons plombiques.—Quand on verse dans une solution aqueuse chaude de givre, une dissolution d'acétate neutre de plomb, il se forme un précipité blanc, soluble à chaud et qui par refroidissement cristallise sous forme de houppes s'irradiant d'un même centre. Nous n'avons obtenu de sel monobasique, qu'en traitant une solution tiède de givre par l'acétate neutre de plomb en léger excès. Lorsqu'il est sec, ce précipité est jaune et n'a qu'une faible odeur aromatique.

		Trouvé.		Calculé.	
Sa combustion nous a donné	C.	37,11	37,04	37,79	
	H.	3,21	3,19	2,76	qui correspond
	Pb.	40,50	39,80	40,74	à la formule
	O.	19,16	19,95	18,71	$C^{16}H^{8}PbO^{6}$.
		99,98	99,98	100,00.	

Ce précipité se dédouble dans l'eau bouillante en sel acide plus soluble et en sous-sel, de telle sorte qu'à cette température on n'obtient plus qu'un mélange de sels basiques.

Sel de magnésie. — On obtient parfaitement cette combinaison, soit par double décomposition avec le sel de barite du givre et le sulfate de magnésie, soit à 100°, en saturant la dissolution du givre par la magnésie caustique ou carbonatée. Par le refroidissement lent on obtient des cristaux incolores, inodores, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool et l'éther.

Nous avons obtenu par la calcination de ce corps 20^{gr} de magnésie pour 163 ^{gr} 76 — 163 ^{gr} 38 équivalent calculé 163 qui comprend à $C^{16} H^{7}$ *mg* O^{6}.

Sel de zinc. — Enfin soit par double décomposition, avec l'acétate de zinc, soit en saturant la solution aqueuse acide par l'oxyde ou le carbonate de ce métal à chaud, on obtient un

précipité blanc cristallin, insoluble dans les divers dissolvants, très-peu soluble dans l'eau bouillante où il cristallise par le refroidissement.

Sels alcalins. — Les combinaisons magnésiennes, plombiques ou zinciques, sont les seules que nous ayons pu obtenir facilement et les seules aussi qui soient à peu près inaltérables à l'air. Nous avons essayé de produire par les mêmes moyens les combinaisons ammoniacales, sodiques, potassiques, calciques, baritiques, mais tous ces sels brunissent rapidement à l'air, et par évaporation dans le vide d'une solution incolore on n'obtient finalement qu'un résidu noirâtre confusément cristallisé.

Le givre(1)par ses réactions au tournesol et son rôle vis-à-vis des oxydes paraît donc agir comme un acide organique proprement dit. Mais est-ce véritablement un acide, et quelle est sa constitution chimique? C'est là le sujet que nous poursuivons et dont nous aurons l'honneur d'offrir postérieurement les résultats à la société.

Ce travail a été fait au laboratoire de l'école pratique de l'école de pharmacie.

Combustibilité du diamant : effets produits sur ce corps par des températures élevées; par M. Morren.

Chacun sait qu'il règne, dans la science, quelques incertitudes à propos de la combustibilité plus ou moins facile du diamant, et surtout à propos de la manière dont ce corps se comporte lorsqu'il est exposé à de très-hautes températures. Noircit-il, se boursoufle-t-il, et se dissipe-t-il en se volatilisant? Telles sont quelques-unes des questions sur lesquelles les faits qui suivent peuvent jeter de la lumière.

J'ai besoin de dire à quelle occasion ces expériences ont été faites. Un habile joaillier de Marseille avait été chargé d'émailler à nouveau le support en or de deux diamants de grand

(1) Tant que nous ne serons pas davantage fixé sur la nature chimique de ce corps, nous ne lui assignerons pas de nom particulier.

prix, servant de boutons de chemise. Oter de leur sertissure les deux pierres, était délicat et pénible; on portait ainsi atteinte à la beauté de la monture. Le joaillier, qui avait fait souvent un travail semblable, se décida à émailler les boutons avec les diamants montés et sertis; seulement, n'ayant pas sous la main de charbon de bois pour chauffer le moufle à émailler, il employa de la houille. L'émail apparut parfaitement réussi; mais, au sortir du moufle, les deux diamants étaient devenus noirs. On essaya de bien des manières, et surtout par un frottement très-énergique, de ramener le brillant des pierres, rien ne réussit; elles restèrent noires, et de la couleur d'une plombagine très-foncée; leur éclat était très-amoindri. Force fut alors de les dessertir, de les envoyer à Paris, où le premier contact de la meule du lapidaire suffit pour ramener la beauté et l'éclat disparus. Le poids des diamants n'avait pas changé.

J'ai refait la même expérience, seulement au lieu d'un moufle j'ai employé un tube de platine; les diamants reposaient dans une petite nacelle. Je fis passer, dans le tube, du gaz d'éclairage, et je portai la température au rouge-blanc. Les diamants, qui étaient taillés, avaient été très-soigneusement pesés. Au sortir du tube ils étaient tous noirs, ainsi que quelques parties de la nacelle de platine; mais sur celle-ci le dépôt était pulvérulent, amorphe, analogue au noir de fumée, et s'enlevait facilement. Les diamants, au contraire, examinés au microscope, présentaient un aspect lamelleux, cristallin, de la couleur métallique de la plombagine, et tout à fait analogue au charbon cristallin des cornues. Par le frottement, on pouvait bien enlever quelques-unes des lamelles, mais le reste était fixé avec une grande puissance, les diamants avaient tous augmenté de poids. Le vêtement de carbone qui les recouvrait était conducteur de l'électricité, comme le charbon des cornues.

Malgré la bonne conductibilité pour la chaleur de ce dépôt, qui recouvrait le diamant (et l'on sait que c'est cette qualité qui rend si difficilement combustibles et le graphite et le charbon de sucre), je pensai qu'il suffirait de placer à l'air, et sur une feuille de platine portée au rouge, les diamants noircis, pour enlever la couche noire. Effectivement, celle-ci disparut d'une manière complète, et les diamants pesés de nouveau

avaient repris leur poids et leur éclat primitifs. Seulement ici, et l'on va voir pourquoi, il ne faut pas pousser trop loin la température, qui exige de l'œil et de la surveillance, sans cela le poids et l'éclat du diamant seraient altérés.

Si, au lieu de gaz d'éclairage, on emploie de l'hydrogène pur et sec, on peut porter la température non-seulement au rouge-blanc, mais presque à la fusion du platine. Le diamant reste invariable; son éclat, son poli ont plutôt augmenté que diminué. Il semble, par sa propreté irréprochable, sortir des mains du lapidaire.

Avec l'acide carbonique, les choses sont différentes : le diamant perd un peu de son poli et aussi de son poids, surtout si l'on prolonge l'expérience. Les gaz qui ont traversé le tube de platine, étant recueillis avec soin, indiquent que l'acide carbonique a été décomposé; ils contiennent de l'oxyde de carbone et de l'oxygène. J'avais d'abord cru que le diamant était pour quelque chose dans cette dissociation ; il n'en est rien, le tube et la nacelle de platine, étant seuls, agissent de la même manière. L'acide carbonique est dissocié par le platine blanc de chaleur, exactement comme l'eau dans l'expérience de Grove, et l'on conçoit que le diamant, à cette haute température, doit brûler lorsque quelques parties de l'oxygène dues à la dissociation viennent à passer sur lui.

Du reste, on s'est souvent donné beaucoup de peine pour brûler le diamant. L'Académie de Florence employait un miroir concave de grand diamètre, Lavoisier une puissante lentille, etc.; cependant, pour le brûler à l'air, et sans le plonger, comme on le fait d'habitude, dans l'oxygène, il suffit de le placer sur une feuille mince de platine, de porter celle-ci au rouge-blanc avec le jet de la lampe à gaz du souffleur de verre : aussitôt le diamant, comme un charbon, s'allume et brûle. Dans l'oxygène, une fois qu'il est allumé, il continue à brûler seul, tandis qu'à l'air il faut entretenir la chaleur de la feuille de platine qui sert de support. Dans toutes ces expériences, le diamant reste blanc comme un fragment de verre dépoli; il ne noircit pas, ne se boursoufle pas, et si on l'a choisi sans gerçure, sans fente et sans partie fendillée, il reste invariable, ou du moins n'éclate pas. Si une fente existe, la chaleur l'exagère,

la combustion dans l'oxygène l'augmente, et les parties moins épaisses sont plus promptement brûlées.

Une circonstance fort curieuse, et qui indique que la résistance du diamant à la combustion n'est pas partout égale, se produit si l'on arrête la combustion avant que le diamant ait totalement disparu. En examinant au microscope ce qui a échappé à la combustion, on aperçoit les facettes très-nombreuses de petits triangles équilatéraux qui appartiennent à des octaèdres juxtaposés et orientés avec précision, de manière à envoyer à l'œil le reflet de toutes les faces triangulaires homologues. Tous les diamants ne présentent pas, avec la même facilité, cette circonstance : les diamants à facettes courbes, à facettes naturelles, et propres à couper le verre, offrent une structure qui m'a paru presque fibreuse, consistant en longs prismes ou filaments terminés par des facettes triangulaires équilatérales. Je n'ai pas fait d'expériences sur le diamant noir, n'ayant pas pu m'en procurer à Marseille ; j'en cherche en ce moment à Paris.

Craignant d'allonger outre mesure ma lettre, je me dispenserai de faire remarquer que les faits qui précèdent semblent réunir et expliquer les différents résultats obtenus par les expérimentateurs qui ont brûlé le diamant. Presque tous l'ont placé nécessairement sur un support en charbon ; Despretz a même employé un tube de charbon. Or le charbon contient presque toujours de l'hydrogène plus ou moins carboné : de là les différents aspects présentés par les résidus de la combustion du diamant.

Nouveau procédé de préparation de l'acide bromhydrique; par MM. Champion et Pellet.

Le procédé qui suit, et qui est fondé sur l'action réciproque du brome et de la paraffine, soumis à une température convenable, permet d'obtenir rapidement et sans danger l'acide bromhydrique en solution saturée.

L'appareil que nous avons employé à cet effet se compose de deux cornues tubulées, dont l'une renferme le brome et l'autre

la paraffine. La première est chauffée à 65 degrés environ, et l'autre est maintenue à la température de 185 degrés, au moyen d'un bain d'huile ou de sable. Ces deux cornues communiquent entre elles par un tube destiné à amener le brome, et plongeant au-dessous du niveau de la paraffine. Un tube en U, rempli de fragments de verre humectés et de phosphore, transforme en acide bromhydrique les dernières traces de brome qui auraient échappé à la réaction.

Dans ces conditions, l'action du brome sur la paraffine est la suivante. Une portion du brome se substitue à l'hydrogène de la paraffine, tandis qu'une autre portion s'échappe sous forme d'acide bromhydrique. Après un certain temps, qui dépend du poids de paraffine employé, il est inutile de continuer le dégagement du brome, le produit résultant de son action sur la paraffine se décomposant vers 180 degrés, et dégageant sous forme d'acide bromhydrique la plus grande partie du brome combiné.

En épuisant complétement l'action du brome sur la paraffine et celle de la chaleur sur la paraffine bromée, on obtient un résidu charbonneux qui, lavé à l'éther, à l'alcool et au sulfure de carbone bouillants, contient encore du brome et de l'hydrogène. L'analyse a donné, pour ce résidu, la composition suivante :

Carbone	63,0
Hydrogène	5,3
Brome.	31,6
	99,9

La solution d'acide bromydrique ainsi obtenue, saturée à zéro, a pour densité 1,78 Elle correspond à la formule BrH, 2HO. Elle est telle que 1 centimètre cube contient 1[gr],46 d'acide bromhydrique. Chauffée, elle perd du gaz, et donne un hydrate qui distille régulièrement à 126 degrés, hydrate qu'on avait obtenu déjà en distillant une solution faible d'acide bromhydrique. Il correspond à la formule BrH, 10HO, et a pour densité 1,48.

La paraffine employée par nous fondait à 55 degrés.

D'autres carbures d'hydrogène peuvent servir à cette prépa-

ration : nous avons choisi de préférence la paraffine, qui est dénuée d'odeur, qui ne distille qu'à une haute température, et sur laquelle l'action du brome est plus régulière.

Nouveau procédé de dosage volumétrique du cuivre;
par M. F. WEIL.

Ce nouveau procédé de titrage du cuivre présente l'avantage de faire connaître très-exactement et très-rapidement la quantité de cuivre renfermée dans tous les sels, minerais ou alliages de ce métal. Il est fondé sur les deux faits suivants:

1° En présence d'un excès d'acide chlorhydrique libre et sous l'influence de la température de l'ébullition, la moindre trace de bichlorure de cuivre communique encore à la solution une teinte jaune verdâtre très-prononcée. Plus il y a d'acide chlorhydrique, plus la coloration est intense.

2° Le protochlorure d'étain transforme instantanément, à cette température, les sels de bioxyde de cuivre dissous dans un excès d'acide chlorhydrique et dans l'eau, en sels de protoxyde de cuivre solubles et absolument incolores. La réaction a lieu selon la formule

$$2CuCl + SnCl = Cu^2Cl + SnCl^2.$$

Au moment où, grâce à l'addition du chlorure d'étain, la solution verte du bichlorure de cuivre se trouve complétement décolorée, la réaction est terminée. La totalité du bichlorure de cuivre a passé à l'état de protochlorure soluble, et la totalité du protochlorure d'étain à l'état de bichlorure, également soluble. Une seule goutte de chlorure d'étain ajoutée en excès y peut ensuite être décelée avec facilité, au moyen d'une goutte de bichlorure de mercure, qui détermine alors le précipité blanc si caractéristique du calomel.

Le volume d'une solution titrée de protochlorure d'étain nécessaire pour produire la décoloration complète de la liqueur verte de cuivre en ébullition indique, par conséquent,

la quantité de cuivre renfermée dans la solution de la prise d'essai.

Quoique la fin de la réaction soit ainsi suffisamment déterminée, on pourra, pour se mettre à l'abri de toute erreur, ne noter le volume du chlorure d'étain employé qu'au moment où une goutte de bichlorure de mercure, déposée sur un verre de montre, placé lui-même sur une feuille de papier glacé noir, trouble visiblement un demi-centimètre cube environ de la solution décolorée et limpide que l'on y ajoute.

Dans le cas où la matière à titrer renfermera du fer, le volume employé du chlorure d'étain indiquera la somme du cuivre et du fer. Je titre alors la quantité du fer dans une autre portion de la solution sulfurique de la prise d'essai, au moyen du permanganate de potasse. Ce titrage du fer se fait de la manière ordinaire, avec cette différence que j'introduis, conjointement avec le zinc, du gros fil de platine dans la liqueur à réduire, afin d'y déterminer la précipitation rapide et complète du cuivre (ainsi que de l'étain, s'il y a lieu) à l'état métallique. En retranchant ensuite, du volume total du chlorure d'étain, le volume exigé par le fer seul, qu'une simple proportion fait connaître, le reste indiquera la quantité de cuivre pur renfermée dans la prise d'essai, attendu que le chlorure d'étain réduit le perchlorure de fer, selon la formule

$$Fe^2Cl^3 + SnCl = 2FeCl + SnCl^2.$$

Le mémoire que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie renferme la description détaillée de la préparation de la liqueur de chlorure d'étain, de sa conservation sous une couche d'huile de pétrole, et de la fixation de son titre sur cuivre pur.

J'y indique également le mode de dissolution de la prise d'essai dans l'acide nitrique, d'abord pour dissoudre le cuivre et peroxyder l'étain et le fer, s'il y en avait, puis le traitement à l'acide sulfurique, ou, dans le cas de la présence de l'argent, à l'acide chlorhydrique, afin de chasser tout l'acide nitrique, qui empêcherait le titrage.

Je décris ensuite l'exécution du titrage en général, et particulièrement celui des minerais et alliages renfermant du fer, du nickel, etc.

Je termine enfin en citant, à l'appui de la parfaite exactitude de mon procédé, les résultats obtenus sur des mélanges renfermant des quantités connues de cuivre, fer, étain, zinc, etc., ainsi que sur des minerais et alliages de cuivre, qui, à ce titrage, ont donné rapidement les mêmes résultats qu'au moyen des procédés connus de l'analyse quantitative ordinaire, procédés qui exigent tant de soins minutieux et de temps.

Transformation du chloral en aldéhyde, par substitution inverse;
par M. PERSONNE.

La transformation des acides chloracétiques en acide acétique ordinaire, obtenue par M. Melsens, en substituant l'hydrogène au chlore de ces composés à l'aide de l'amalgame de sodium, m'a fait penser qu'il serait possible d'obtenir un résultat semblable avec le chloral $C^4HCl^3O^2$, et de le transformer ainsi en aldéhyde $C^4H^4O^2$, type chimique dont il paraît dériver.

Cette transformation ne peut s'exécuter dans une liqueur alcaline; on sait, en effet, avec quelle énergie les alcalis transforment le chloral hydraté en chloroforme et acide formique; mais elle s'effectue avec la plus grande facilité par l'intermédiaire du zinc au sein d'une liqueur acide. Il suffit de mettre un peu de tournure de zinc dans une solution d'hydrate de chloral, acidulée par l'acide sulfurique ou chlorhydrique, pour percevoir bientôt l'odeur de l'aldéhyde. En opérant dans une cornue munie d'un récipient bien refroidi par la glace, et en ayant le soin de n'ajouter l'acide étendu que par très-petites fractions, la panse de la cornue étant chauffée vers + 50 degrés, j'ai pu produire une quantité d'aldéhyde assez grande pour la rectifier et en obtenir de l'aldéhydate d'ammoniaque, en quantité suffisante pour en bien constater tous les caractères qui ne laissent aucun doute sur sa nature. Outre l'aldéhyde, il se produit, dans ces circonstances, une quantité considérable des polymères de l'aldéhyde, et surtout la paraldéhyde, qui nage en couche huileuse à la surface du liquide distillé.

Cette expérience fait voir que le chloral $C^4HCl^3O^2$ dérive bien de l'aldéhyde $C^4H^4O^2$, qu'il régénère par substitution inverse, de même que le trichlorure acétique $C^4HCl^3O^2$ ou chlorure de dichloracétyle $C^4HCl^2O^2Cl$, son isomère de composition, dérive de l'acide acétique, puisque ce dernier, traité au sein de l'eau par l'amalgame de sodium, se transforme en acide acétique $C^4H^4O^4$.

J'ai réalisé, en outre, la combinaison de l'ammoniaque avec le chloral anhydre $C^4HCl^3O^2,AzH^3$ ou aldéhydate d'ammoniaque trichloré, tout à fait comparable à l'aldéhydate d'ammoniaque $C^4H^4O^2,AzH^3$.

Ce composé s'obtient en faisant arriver très-lentement du gaz ammoniac sec dans un vase renfermant une très-petite quantité de chloral anhydre bien refroidi : c'est un corps blanc, fusible et volatil; son odeur est comparable à celle de l'aldéhydate d'ammoniaque; traité par l'acide sulfurique concentré, il régénère le chloral anhydre, avec formation de sulfate d'ammoniaque; enfin l'eau le décompose en chloroforme et formiate d'ammoniaque.

Si, pour effectuer cette combinaison, on opère sur des quantités de chloral de plus de 2 à 3 grammes, et que le courant de gaz ammoniac ne soit pas bien ménagé, la masse s'échauffe, malgré l'emploi d'un réfrigérant énergique, et alors on obtient toujours, outre le produit principal (aldéhydate d'ammoniaque trichloré), une quantité assez grande d'un liquide sirupeux. L'examen de ce liquide m'a fait voir qu'il était constitué par du chloroforme C^2HCl^3, qui a été isolé par distillation, et par de la formamide $C^2AzH^3O^2$, avec laquelle j'ai obtenu de l'acide cyanhydrique à l'aide de l'anhydride phosphorique. L'ammoniaque, en se combinant avec le chloral anhydre, peut donc, selon les circonstances, s'unir directement à lui ou provoquer son dédoublement selon l'égalité suivante

$$C^4HCl^3O^2 + AzH^3 = C^2HCl^3 + C^2O^2,AzH^3.$$

Quoique la production du chloral par l'action directe du chlore sur l'aldéhyde n'ait pu encore être réalisée, je pense que les faits que je viens d'exposer, joints à la combinaison du

chloral avec le bisulfite de soude déjà connue, ne doivent plus laisser subsister le moindre doute sur la véritable constitution de ce corps, et qu'on doit considérer le chloral comme de l'aldéhyde trichlorée.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Déclaration de l'Institut de France.

L'Institut de France s'est réuni en assemblée générale le 18 septembre 1870. Préoccupé, au milieu de toutes les douleurs de la patrie, des intérêts qu'il a la mission spéciale de défendre, il a rédigé et publié la déclaration suivante :

Lorsqu'une armée française, en 1849, mit le siége devant Rome, elle prit soin d'épargner les édifices et ouvrages d'art qui décorent cette ville. Pour prévenir tout risque de les atteindre par ses projectiles, elle se plaça même dans des conditions d'attaque défavorables.

Dans notre temps, c'est ainsi que l'on comprend la guerre. On n'amet plus pour légitime d'étendre la destruction au delà des nécessités de l'attaque et de la défense; de soumettre, par exemple, aux effets de la bombe et de l'obus des bâtiments qui ne servent en rien de lieu fort.

Moins encore admet-on qu'il soit permis de comprendre dans l'œuvre de ruine ces monuments empreints du génie même de l'humanité, qui appartiennent à l'humanité tout entière, qui forment, pour ainsi dire, le patrimoine commun des nations cultivées, et l'héritage sacré qu'aucune ne peut anéantir ou entamer sans impiété envers les autres et envers elle-même.

Une armée allemande, en faisant le siége de Strasbourg, en soumettant la ville à un bombardement cruel, vient d'endommager gravement son admirable cathédrale, de brûler sa précieuse bibliothèque.

Un tel fait, qui a soulevé l'indignation universelle, a-t-il

été l'œuvre d'un chef secondaire, désavoué depuis par son souverain et son pays? Nous voulons le croire. Nous répugnons à penser qu'un peuple chez lequel les sciences, les lettres et les arts sont en honneur, et qui contribue à leur éclat, se refuse à porter dans la guerre ce respect des trésors de science, d'art et de littérature auquel se reconnaît aujourd'hui la civilisation.

Et pourtant on a lieu de craindre que les armées qui entourent en ce moment la capitale de la France ne se préparent à soumettre à toutes les chances d'un bombardement destructeur les monuments dont elle est remplie, les raretés de premier ordre, les chef-d'œuvres de tout genre, produits des plus grands esprits de tous les temps et de toutes les contrées, l'Allemagne y comprise, que renferme dans ses musées, ses bibliothèques, ses palais, ses églises, cette antique et splendide métropole.

Nous répugnons, encore une fois, à imputer aux armées de l'Allemagne, aux généraux qui les conduisent, au prince qui marche à leur tête, une semblable pensée.

Si néanmoins, et contre notre attente, cette pensée a été conçue, si elle doit se réaliser, nous, membres de l'Institut de France, au nom des lettres, des sciences, des arts, dont nous avons le devoir de défendre la cause, nous dénonçons un tel dessein au monde civilisé comme un attentat envers la civilisation même; nous le signalons à la justice de l'histoire; nous le livrons par avance à la réprobation vengeresse de la postérité.

Réunis en assemblée générale, comprenant les cinq Académies dont l'Institut de France se compose: Académie française, Académie des inscriptions et belles-lettres, Académie des sciences, Académie des beaux-arts, Académie des sciences morales et politiques, nous avons voté la protestation qui précède à l'unanimité.

Nous l'adressons à ceux de nos confrères qui n'assistaient pas à cette assemblée, soit qu'ils appartiennent à la France, soit qu'ils appartiennent à des nations étrangères, ainsi qu'à nos correspondants français ou étrangers; nous la leur adressons avec la confiance qu'ils y adhéreront et qu'ils y apposeront

comme nous leur signature. Nous l'adressons, en outre, à toutes les académies; elle restera dans leurs archives. Nous la portons enfin, par la publicité, à la connaissance du monde civilisé tout entier.

Ont signé ou adhéré, jusqu'à présent, Messieurs :

Baltard, président de l'Académie des beaux-arts, présidant l'Institut en 1870; Patin, remplissant les fonctions de secrétaire perpétuel de l'Académie française; E. Renan, président de l'Académie des inscriptions et belles-lettres; Husson, président de l'Académie des sciences morales et politiques; J. Liouville, président de l'Académie des sciences; Élie de Beaumont et et Dumas, secrétaires perpétuels de l'Académie des sciences (1).

Académie française. — J. Sandeau, directeur; Comte d'Haussonville, chancelier; Émile Augier, Barbier, Duc Albert de Broglie, Cuvillier-Fleury, J. Dufaure, Guizot, Victor Hugo, E. Legouvé, Comte de Ségur, de Sacy, Thiers, Vitet.

Académie des inscriptions et belles-lettres. — Delisle, vice-président; Guigniaut, secrétaire perpétuel; Brunet de Presle, A. Caussin de Perceval, J. Desnoyers, Dulaurier, Egger, B. Hauréau, Huillard-Bréholles, C. Jourdain, Saint-Julien, Ed. Le Blant, Littré, de Longpérier, A. Maury, Miller. Naudet, Paulin Pâris, Quicherat, E. Ravaisson, L. Renier, Rossignol, de Saulcy, de Slane, de Wailly, Wallon.

Académie des sciences. — Balard, Becquerel, Edmond Becquerel, Claude Bernard, Bertrand, Bienaymé, Blanchard, Ossian Bonnet, H. Bouley, Brongniart, Bussy, Cahours, Chasles, Chevreul, Coste, J. Decaisne, Delafosse, Delaunay, Dupuy de Lôme, Milne Edwards, Fremy, Jamin, E. Laugier, Stanislas Laugier, L. Mathieu, Général Morin, Nélaton, Payen, Peligot, de Quatrefages, Roulin, Charles Sainte-Claire Deville, Henri Sainte-Claire Deville, de Tessan, Trécul, Wurtz, Yvon Villarceau.

Académie des beaux arts. — Henriquel, vice-président, Auber,

(1) En l'absence de M. Beulé, secrétaire perpétuel de l'Académie des beaux-arts, actuellement en mission.

Baudry, Charles Blanc, Bonnassieux, de Cailleux, Cavelier, L. Cogniet, A. Couder, Félicien David, Vicomte H. Delaborde, Duc, A. Dumont, E.-J. Gilbert, Eugène Guillaume, Labrouste, Lefuel, Lemaire, Lenepveu, Lenoir, Martinet, J. Pelletier, Pils, Taylor, Ambroise Thomas, L. Vaudoyer.

Académie des sciences morales et politiques. — Jules Simon, vice-président, Mignet, secrétaire perpétuel, Marquis d'Audiffret, Odilon Barrot, Barthélemy Saint-Hilaire, Baudrillart, E. Bersot, Caro, Cauchy, Pierre Clément, A. Cochin, Ch. Giraud, Faustin-Hélie, de Lavergne, E. Levasseur, Lévêque, Pellat, Pont, Reybaud, Vacherot, A. Valette, Wolowski.

Sur l'acide silicopropionique; par MM. C. Friedel et A. Ladenburg.

Nous avons eu l'honneur de présenter, il y a quelque temps à l'Académie, une Note dans laquelle nous décrivions la préparation et les propriétés d'un corps auquel nous avons donné le nom d'*éther silicopropionique tribasique*, et dont le poids moléculaire répond à la formule

$$SiC^2H^5 (OC^2H^3)^3.$$

Ce corps prend naissance dans l'action simultanée du zinc-éthyle et du sodium sur la monochlorhydrine éthylsilicique $SiCl(OC^2H^5)^3$. Il nous a paru présenter un intérêt particulier, parce que, renfermant quatre fois le radical éthyle, il le contient sous une forme et avec des fonctions différentes. C'est ce que faisait prévoir le mode de génération de ce composé, et c'est ce que démontrent ses réactions.

L'action d'une solution concentrée de potasse ne met pas en liberté, à l'état de silice, le silicium qu'il renferme. Il se forme, au contraire, un produit qui renferme, outre le silicium et l'oxygène, du carbone et de l'hydrogène, et dont les analyses ont donné des nombres se rapprochant de ceux exigés par la formule $SiC^2H^5O^2H$. Ce corps n'avait toutefois pas pu être

obtenu sans mélange d'une petite proportion de silice. C'est maintenant seulement, après bien des essais infructueux, que nous sommes parvenus à l'isoler dans un état de pureté complète.

Pour y réussir, nous avons été obligés de préparer une quantité assez considérable d'éther silicopropionique tribasique; nous avons eu ainsi l'occasion de faire diverses observations sur les propriétés de ce corps, observations que nous demandons à l'Académie la permission de lui faire connaître.

Nous avons indiqué antérieurement que la réaction du zinc-éthyle sur la monochlorhydrine, en présence du sodium, n'a lieu qu'à l'aide d'une douce chaleur, et qu'il se dégage du chlorure d'éthyle et d'autres gaz combustibles non chlorés. Nous ajouterons que le résidu de la distillation renferme du zinc, du chlorure de sodium et de la silice, ce qui permet, pensons-nous, de conclure qu'une partie de la chlorhydrine employée se décompose suivant l'équation

$$SiCl(OC^2H^5)^3 = SiO^2 + (C^2H^5)^2 + C^2H^5Cl + O,$$

tandis que l'oxygène devenu libre oxyde une partie du sodium ou du zinc-éthyle.

Ce qui parle en faveur de cette supposition, c'est d'abord le rendement de l'opération, qui n'est que de 36 pour 100 en $SiC^2H^5(OC^2H^5)^3$ de la chorhydrine employée; ensuite la décomposition analogue qu'éprouve la dichlorhydrine silicique par l'action du zinc-éthyle, décomposition que nous avons étudiée. La réaction se produit, dans ce cas, après qu'on a chauffé le mélange à l'ébullition; elle est très-vive. Il se dégage une grande quantité de chlorure d'éthyle, et la masse restante se prend, après quelques instants, en une gelée de silice, imbibée de zinc-éthyle. La présence du sodium ne modifie pas la réaction, de telle sorte que la décomposition peut s'exprimer par la relation

$$SiCl^2(OC^2H^5)^2 = SiO^2 + 2C^2H^5Cl \text{ (1)}.$$

---

(1) Cette réaction tend aussi à prouver que la petite quantité du corps $Si(C^2H^5)(OC^2H^5)^2$, dont nous avons observé la formation par la réaction du

Une autre portion de la monochlorhydrine éprouve probablement les transformations exprimées par les équations

$$SiCl\,(OC^2H^5)^3 + Zn\,(C^2H^5)^2 + Na^2 = NaC^2H^5 + NaCl + SiZnC^2H^5\,(OC^2H^5)^3,$$
$$SiCl\,(OC^2H^5)^3 + NaC^2H^5 = NaCl + SiC^2H^5\,(OC^2H^5)^3,$$

et peut-être, en même temps,

$$SiCl\,(OC^2H^5)^3 + Zn\,(C^2H^5)^2 = C^2H^5Cl + SiZnC^2H^5\,(OC^2H^5).$$

Ces équations s'appuient sur les quantités relatives des corps qui entrent en réaction : 2 molécules de monochlorhydrine, pour 2 atomes de sodium et pour 1 molécule de zinc-éthyle ; puis sur la formation d'un corps qui renferme du zinc, et dont la formule est probablement

$$SiZnC^2H^5\,(OC^2H^5)^3.$$

Nous n'avons pas pu l'isoler, mais son existence est rendue très-probable par un fait constant : c'est que le produit de la réaction laisse déposer du zinc pendant les trois ou quatre premières distillations, et qu'en même temps le point d'ébullition, allant d'abord jusqu'à 200 degrés, descend peu à peu jusqu'à 165 ou 170 degrés.

Nous n'avons pas d'addition importante à faire à ce que nous avons dit antérieurement des propriétés de l'éther silicopropionique. Toutefois, nous avons trouvé que le point d'ébullition, pour lequel nous avions indiqué 159-162 degrés, s'est arrêté, après un grand nombre de distillations à 158°,5.

Nous avons décrit antérieurement l'action qu'exerce sur lui la potasse. En répétant cette expérience, nous avons obtenu exactement les mêmes résultats. Quelque bien purifié que fût l'éther, il nous a toujours fourni un produit dans lequel l'analyse indiquait une proportion de silicium plus grande, et une proportion de carbone moindre que celle répondant à la formule $SiC^2H^5O^2H$.

Ceci nous a conduits à tenter d'enlever à l'éther $SiC^2H^5(OC^2H^5)^3$ les groupes oxéthyles à l'aide d'autres moyens.

---

zinc-éthyle sur la monochlorhydrine, ne provient pas d'un mélange de dichlorhydrine, mais, ainsi que nous l'avions supposé, d'une réduction de l'éther silicopropionique tribasique.

Le premier réactif dont nous nous sommes servis est le trichlorure de phosphore. Nous espérions réaliser une décomposition analogue à celle qui se produit par l'action du chlorure de silicium sur l'éther silicique :

$$Si(OC^2H^5)^4 + SiCl^4 = 2SiCl^2(OC^2H^5)^2,$$
$$SiC^2H^5(OC^2H^5)^3 + PhCl^3 = SiC^2H^5Cl^3 + Ph(OC^2H^5)^3.$$

Lorsque la température à laquelle on fait réagir les deux corps n'est pas trop élevée, il paraît se produire une réaction de ce genre. Le mélange ayant été chauffé à 150 degrés, presque tout le produit passe à la distillation entre 110 et 150 degrés, ce qui prouve qu'il y a eu réaction. Seulement il est impossible de séparer un produit ayant un point d'ébullition constant. Si l'on traite le mélange par l'eau, il se dissout en partie, avec formation d'acide chlorhydrique, et laisse une masse blanche, ressemblant à la silice, mais combustible.

Si l'on chauffe le mélange de protochlorure de phosphore et d'éther à 180 degrés et au-dessus, la réaction se passe d'une manière différente. Lorsqu'on ouvre le tube, il s'en dégage des torrents de chlorure d'éthyle, et il reste un corps solide jaune. Quand on expose celui-ci à l'air, il s'enflamme facilement, parce qu'il contient du phosphore libre. Après lavage au sulfure de carbone, il reste une substance jaune amorphe, qui contient encore du phosphore, mais qui n'est plus inflammable.

Ce produit renferme non pas de l'acide phosphoreux, mais de l'acide phosphorique. Lorsqu'on chauffe au bain-marie le corps jaune avec de l'acide azotique étendu, on voit disparaître la coloration jaune, et de l'acide phosphorique entre en dissolution. Il reste un résidu blanc, qui renferme du silicium et du carbone. Celui-ci se dissout dans la potasse chaude, et peut être séparé par l'addition de HCl et par évaporation. Il présente les propriétés du corps obtenu en décomposant l'éther silicopropionique par la potasse. Une série d'analyses a montré que cet acide est aussi impur; nous y avons trouvé, d'une manière constante, 1 p. 100 de carbone en moins et 2 à 3 p. 100 de silicium en plus.

Nous n'avons atteint le résultat cherché qu'en décomposant

l'éther à l'aide du chlorure d'acétyle. MM. Friedel et Crafts ont trouvé que le chlorure d'acétyle agit sur l'éther silicique suivant l'équation

$$C^2H^3OCl + Si(OC^2H^5)^4 = SiCl(OC^2H^5)^3 + C^2H^3O.OC^2H^5.$$

La décomposition de l'éther silicopropionique se fait d'une manière analogue en vase clos à 180 degrés. Lorsqu'on distille, on obtient un liquide bouillant entre 65 et 130 degrés, qu'on ne peut pas séparer par distillation fractionnée en des produits infinis. Néanmoins, il est permis d'affirmer que l'on a affaire à un mélange d'éther acétique et d'un corps $SiC^2H^5Cl^3$ renfermant en outre de très-faibles proportions d'éther silicopropionique.

Il est en effet facile d'isoler du mélange l'éther acétique, en traitant la fraction ayant passé de 65 à 80 degrés par l'eau, desséchant sur le chlorure de calcium et distillant. Le point d'ébullition et l'odeur sont ceux de l'éther acétique.

Nous n'avons, il est vrai, pas réussi à séparer $SiC^2H^5Cl^3$ à l'état de pureté, mais la présence de ce corps est mise hors de doute par la nature du produit de décomposition de l'eau. Si l'on traite par l'eau la partie récueillie de 90 à 110 degrés, qui fume à l'air et possède une odeur rappelant celle du chlorure de silicium, on la voit se décomposer avec un vif dégagement de chaleur, avec production d'acide chlorhydrique et formation d'un corps blanc gélatineux : ce dernier est un hydrate de l'acide silicopropionique.

Séché à 100 degrés, il constitue une poudre blanche amorphe, dont les analyses conduisent exactement à la formule $SiC^2H^5O^2H$.

L'acide silicopropionique ressemble beaucoup à l'âcide silicique; mais il s'en distingue facilement par sa combustibilité. Quand on le chauffe, il brûle comme l'amadou, en dégageant des gaz combustibles; il reste une masse grise, qui ne devient pas entièrement blanche, même après calcination dans un courant d'oxygène. L'acide ne se dissout pas dans l'eau, mais bien dans la potasse concentrée chaude. Il n'est pas précipité de cette solution par HCl; mais seulement par l'addition de AzH^4Cl, comme l'acide silicique, et le résidu qu'on trouve après évapo-

ration à sec est l'acide silicopropionique avec ses propriétés primitives. Les solutions alcalines sont partiellement précipitées par CO^2; une autre partie de l'acide peut être obtenue par évaporation avec AzH^4Cl.

Quoique les propriétés du corps en question ne nous aient pas encore permis de préparer de sels à l'état de pureté, nous pensons qu'on ne peut pas douter que ce soit un acide faible analogue à l'acide silicique. Cela suffirait déjà pour donner de l'intérêt à son étude; c'est en effet le premier acide silicique carboné.

D'après sa formule, il contient le groupe $(SiO^2H)'$, que l'on pourrait appeler *silicoxyle*, par analogie avec le carbonyle $(CO^2H)'$ qui caractérise la fonction acide dans les composés carbonés. Il constitue un terme d'une série d'acides homologues, dont plusieurs pourront sans doute être obtenus par des procédés semblables à ceux qui l'ont fourni.

D'un nouveau dosage simple et rapide des sels ammoniacaux; de la cause pour laquelle ces sels ne peuvent exister normalement dans l'organisme qu'en quantité infinitésimale; par M. Rabuteau.

Le chlorure de soude, que l'on prépare en versant une solution de 2 parties de carbonate de soude dans une solution de 1 partie de chlorure de chaux, renferme à la fois du carbonate de soude en excès et de la soude libre. J'ai pensé que la liqueur ainsi obtenue pourrait décomposer les sels ammoniacaux et en dégager l'azote. L'expérience est venue confirmer mes prévisions. Sous l'influence de la chaleur, les sels ammoniacaux sont décomposés rapidement par la soude libre et par son carbonate contenus dans le chlorure de soude, et le chlore de l'hypochlorite détruit ensuite l'ammoniaque, au fur et à mesure qu'elle est mise en liberté. De là un procédé simple, complétement analogue au procédé de Lecomte pour le dosage de l'urée, et qui permet de doser exactement des quantités très-faibles d'un sel ammoniacal.

Voici comment j'opère. Je prépare la solution de chlorure de soude suivant la méthode ordinaire, c'est-à-dire en dissolvant, d'une part, le carbonate de soude dans l'eau bouillante, et, d'autre part, le chlorure de chaux dans de l'eau récemment bouillie et froide, puis mélangeant cette dernière solution avec la première après refroidissement; 100 grammes de chlorure de chaux et 200 grammes de chlorure de soude doivent suffire pour 2 litres de liqueur. J'introduis, dans une fiole de 200 centimètres cubes de capacité, 20 à 40 centimètres cubes du liquide contenant le sel ammoniacal suffisamment dilué, et j'achève de la remplir avec la solution de chlorure de soude; je chauffe ensuite et je recueille l'azote sous une éprouvette graduée. La seule précaution à prendre, c'est de faire en sorte que le sel ammoniacal soit en quantité assez faible pour que la décomposition en soit complète.

En opérant ainsi, et faisant les corrections relatives à l'état hygrométrique, à la température et à la pression de l'azote recueilli, on arrive à doser les sels ammoniacaux avec une exactitude remarquable.

Cette question me conduit naturellement à celle de la présence des sels ammoniacaux dans l'organisme. Parmi les chimistes, les uns ont admis l'existence de ces sels dans l'économie, les autres l'ont niée, comme Lehmann, par exemple, qui n'a pu en retrouver dans l'urine normale; mais il est reconnu, d'autre part, que les produits de la respiration renferment de l'ammoniaque. Si l'on réfléchit que, le sang étant alcalin, les sels ammoniacaux doivent se détruire dans ce liquide, à cause de son alcalinité, on peut trouver un trait d'union entre les deux opinions relatives à la présence des sels ammoniacaux dans l'organisme. Sans nier, d'une manière absolue, l'existence de ces sels dans l'économie, à l'état normal, on doit admettre qu'ils ne peuvent se trouver dans le sang qu'en quantité très-faible, et qu'à mesure qu'ils y apparaissent ils sont détruits et s'éliminent ainsi par les voies pulmonaires. Il n'en est pas de même dans certains cas morbides, lorsque l'urée trouve un obstacle à son élimination et qu'elle se décompose, ce qui arrive dans la maladie appelée *urémie*. Quant à la présence de l'ammoniaque

dans les gaz contenus dans le tube digestif, elle est admise sans contredit.

Le dosage nouveau des sels ammoniacaux m'a été suggéré à propos de recherches que j'ai entreprises sur les propriétés physiologiques et le mode d'élimination de ces sels introduits dans l'organisme.

Sans vouloir tirer aucune conclusion de ces recherches, qui sont à peine ébauchées, je dirai toutefois que l'on a considéré à tort les sels ammoniacaux comme jouissant tous de propriétés sudorifiques. Il n'y a guère que les carbonates ammoniacaux et les sels pouvant se transformer en ceux-ci dans l'économie, comme l'acétate d'ammoniaque par exemple, qui possèdent des propriétés véritablement sudorifiques, à cause de leur décomposition facile, dans le sang, en ammoniaque qui peut s'éliminer rapidement par la peau. Il n'en est pas de même du chlorhydrate d'ammoniaque, auquel je n'ai pas reconnu des propriétés sudorifiques, et que j'ai pu retrouver en presque totalité dans les urines.

Note sur la solubilité du chlorure, de l'iodure et du bromure d'argent dans les sels de mercure; par M. H. Debray.

Dans une récente communication, j'ai montré que le chlorure d'argent se dissout, surtout à chaud, et cristallise par refroidissement, dans une solution d'azotate de bioxyde de mercure, et c'est pour cette raison qu'il n'y a aucun avantage, dans l'essai d'argent mercurié, à substituer l'acide sulfurique à l'acide azotique pour dissoudre le métal, comme l'avait remarqué autrefois Gay-Lussac, mais sans donner l'explication du fait.

Le bromure et l'iodure d'argent sont aussi très-solubles dans une dissolution concentrée de nitrate mercurique et y cristallisent par refroidissement sous leur forme habituelle. Il en est de même du calomel ou sous-chlorure de mercure, qui se dissout à chaud dans une dissolution même étendue de sel mercurique, et qui se dépose presque en totalité, par le refroidisse-

ment de la liqueur, en cristaux assez nets. On peut, par exemple, dissoudre facilement 25 grammes de calomel dans un demi-litre d'une solution contenant 50 grammes de bioxyde de mercure à l'état de nitrate. Le chlorure, déposé par refroidissement, desséché sur une plaque de porcelaine dégourdie, ne retient que des traces de nitrate qu'un lavage à l'eau pourrait facilement enlever, ce qui exclut l'idée de la formation d'une combinaison d'un chlorure et d'un azotate de mercure dans l'expérience précédente.

La nitrate de bioxyde de mercure, et probablement tous les sels mercuriques, constituent donc de véritables dissolvants des chlorures insolubles d'argent et de mercure, du bromure et de l'iodure d'argent. Il faut remarquer que les dissolvants de ces corps connus jusqu'ici sont peu nombreux ; le plus souvent les corps que l'on désigne sous ce nom agissent sur les chlorure, bromure et iodure d'argent pour former avec eux des combinaisons solubles. Tels sont le cyanure de potassium et l'hyposulfite de soude, qui donnent avec le chlorure d'argent un cyanure ou un hyposulfite double en même temps qu'un chlorure alcalin. Les dissolutions concentrées des chlorures alcalins dissolvent aussi le chlorure d'argent, parce qu'il existe des combinaisons cristallisées solubles de chlorure d'argent et de ces chlorures alcalins. Rien de semblable ne paraît se produire avec les sels mercuriques.

La solubilité du bromure et de l'iodure d'argent dans le nitrate de bioxyde de mercure avait déjà été signalée par quelques auteurs, mais on était loin de supposer qu'elle fût aussi considérable, et qu'elle pût fournir un moyen aussi commode et aussi rapide de faire cristalliser ces corps.

Le nitrate d'argent dissout aussi un peu de chlorure d'argent; il est fréquent, en effet, de voir le nitrate du commerce donner avec un peu d'eau une solution limpide qui se trouble quand on l'étend. Quoique la quantité de chlorure dissoute par le nitrate soit très-faible, surtout à froid, elle est cependant suffisante pour qu'on puisse rapidement transformer le précipité amorphe de chlorure d'argent en cristaux, par le contact d'une solution concentrée d'azotate d'argent que l'on chauffe et que l'on refroidit alternativement. Je n'ai jamais constaté dans ces

circonstances la production de combinaison du chlorure et de l'azotate d'argent.

L'azotate d'oxydule de mercure dissout des quantités notables de calomel à chaud et permet de l'obtenir en beaux cristaux nacrés par refroidissement lent; mais le sous-chlorure de mercure est beaucoup moins soluble dans la solution de nitrate mercureux que dans la solution mercurique.

Observations relatives à la panification;

Par M. Mège Mouriès.

J'ai l'honneur de soumettre à l'Académie quelques observations relatives à la question du pain, observations dont elle appréciera l'opportunité. Mes recherches, les Rapports de M. Chevreul et la sanction d'une longue pratique ont prouvé que, pour avoir du pain doué de toute sa puissance nutritive, il faut le préparer avec tous les principes immédiats du grain, moins ses enveloppes les plus grossières; mais ils ont prouvé aussi que ce pain n'est réellement bon que si l'on empêche la formation du pain bis, c'est-à-dire l'altération d'une partie de ses principes immédiats. Cette observation est essentielle, et, en l'oubliant, on s'expose à de tristes déceptions.

Si, en effet, on fabrique du pain avec toutes les parties du grain, et si pour cela on emploie les procédés ordinaires, le ferment contenu dans le tissu embryonnaire (céréaline) change l'amidon en dextrine et en glucose, liquéfie en partie le gluten, et le pain devient bis, lourd et pâteux. Ces défauts ont leur importance; mais ce qui est beaucoup plus grave, c'est que, par cette altération complexe, ce pain change de nature, devient laxatif et perd une partie de sa force alimentaire. On sait, en effet, que le pain de tout grain, dit *de son*, est plutôt un médicament qu'un aliment, et que les médecins le prescrivent depuis longtemps contre la constipation habituelle.

On comprend les graves inconvénients d'un pain de cette nature, introduit dans le régime, alors surtout que la ration de viande serait diminuée. Le pain bis en usage dans les campagnes ne saurait être une objection, parce que la farine qui le

produit est toujours blutée, et que la couleur bise provient du seigle et de l'orge. Il faut donc, à tout prix, éviter cette altération, et, pour cela, on doit employer les moyens indiqués par moi, approuvés par l'Académie et appliqués à l'Usine de la ville de Paris, où, dit l'ancien directeur de l'Assistance publique, dans un exposé officiel daté de 1868, ce procédé donne, depuis plus de six ans, du pain de première qualité, permet de supprimer le pain bis et produit une économie de 100,000 francs environ par an, selon l'administration, et de 200,000 francs suivant les calculs faits par les Commissions.

Malgré ces résultats satisfaisants, ce procédé n'a pas été poussé jusqu'à la dernière limite du rendement, limite qu'on atteint ainsi qu'il suit:

On humecte le blé avec 5 pour 100 d'eau salée, qui a la curieuse propriété de s'arrêter devant la membrane embryonnaire; puis on enlève les téguments extérieurs, à l'aide d'un décortiqueur, et le blé devient alors si facile à broyer que, si l'on manque de meules, un moulin à café peut suffire à cette opération.

Le blé broyé est divisé en deux parties: 1° la farine fine provenant de l'intérieur du grain; 2° les gruaux, représentant les couches extérieures. Ces gruaux contiennent les principes nutritif les plus importants, c'est-à-dire le gluten le plus élaboré pour la nourriture du système musculaire, le phosphate de chaux animalisé pour le tissu osseux, l'albumine et l'huile phosphorée pour le tissu nerveux, etc. Mais, ne l'oublions pas, ces gruaux contiennent aussi le tissu embryonnaire et la céréaline dont il faut empêcher l'action.

Pour cela on fait, avec la farine fine et du levain, une pâte molle, et, quand cette pâte est arrivée au degré de fermentation voulu, on y ajoute les gruaux.

Les phénomènes qui se passent alors sont bien simples. L'humidité pénètre les gruaux, qui s'hydratent rapidement et font une pâte homogène, tandis que la céréaline, n'ayant plus le temps d'incubation nécessaire pour agir, et retenue du reste dans des cellules restées entières, ne peut plus attaquer les principes immédiats, et laisse le pain avec sa saveur naturelle et avec toutes ses forces nutritives.

On peut dire en résumé que, lorsqu'on prépare le pain avec toutes les parties du grain à l'aide des procédés ordinaires, on n'obtient qu'un aliment débilitant, tandis qu'on obtient un pain normal essentiellement nutritif en empêchant l'altération de la pâte par la céréaline, à l'aide des moyens indiqués, moyens qui, dit le rapport officiel inséré dans le *Moniteur* du 23 décembre 1860, « auraient pour effet, s'ils se généralisaient, « d'apporter une économie d'un huitième dans la consomma- « tion. »

Sur un moyen propre à annuler les effets de l'alimentation insuffisante;

Par M. Rabuteau.

En 1850, M. de Gasparin communiquait à l'Académie des sciences des observations d'un haut intérêt relativement aux effets du café. Ce savant faisait voir que les mineurs de Charleroi pouvaient conserver la santé et une grande vigueur de forces musculaires, en faisant usage d'une nourriture moitié moindre que celle qu'indiquent la théorie et l'observation journalière. A l'aide d'aliments renfermant moins d'azote et de carbone que la ration quotidienne des trappistes dont le teint est pâle et qui travaillent cinq fois moins qu'un ouvrier ordinaire, les mineurs belges formaient des ouvriers plus énergiques que les mineurs français d'Anzin, qui se nourrissaient bien plus largement. Mais les mineurs belges faisaient chaque jour usage de 2 litres d'une infusion préparée avec 30gr,59 de café. Cette infusion venait annuler les effets fâcheux d'une alimentation insuffisante.

Les observations de M. de Gasparin furent d'abord accueillies avec une certaine incrédulité; mais il fallut bientôt en reconnaître l'exactitude.

En 1860, M. Jousand rapporta, dans sa thèse inaugurale présentée à la faculté de médecine de Paris, des faits qui venaient confirmer les précédents. Cet observateur, à l'aide de 120 grammes de café en poudre et 3 litres d'infusion faite avec

200 grammes de divers cafés, soit en moyenne 46 grammes par jour, put supporter un jeûne absolu de sept jours entiers et consécutifs, sans rien retrancher de ses occupations habituelles. Il put même se livrer à un exercice musculaire plus actif et plus prolongé que celui qu'il prenait ordinairement et sans éprouver d'autres troubles organiques qu'un peu de fatigue et un amaigrissement assez faible.

Ces observations justifient complétemeut les opinions de M. Payen, de M. Bouchardat et de M. Sée sur le café. Pour M. Payen, cette substance empêcherait de se *dénourrir* ou diminuerait la déperdition. M. Sée la range parmi les médicaments d'épargne.

On avait déjà dit que le café diminuait l'urée, mais aucune expérience scientifique quelque peu suivie, si ce ne sont celles de Böcker, n'avait été faite à ce sujet. Cette lacune a été eomblée à l'aide de recherches faites, à mon instigation, par mon ami M. Eustratiade, de Smyrne, qui a étudié sur lui-même les effets de la caféine et du café dans des expériences qui ont duré quarante-neuf jours, pendant lesquels il s'est astreint à un régime identique et a recuilli ses urines chaque jour. 30 centigrammes de caféine diminuèrent l'urée de plus de 28 p. 100, et une infusion de 60 grammes de café torréfié la diminua de 20 p. 100. Je puis affirmer l'exactitude de ces résultats, je citerai un ralentissement notable du pouls, ralentissement qui avait été déjà signalé nettement par d'autres auteurs, malgré des opinions contraires reposant sur des faits mal observés (Eustratiade, thèse de Paris, 1870).

La caféine et le café torréfié diminuent donc les oxydations et tempèrent le mouvement de dénutrition.

J'ai fait à peu près à la même époque, sur moi-même, des expériences avec le café vert et, de plus, avec le thé. Les premiers résultats de ces expériences, que je continuerai, ont été annoncés cette année à la Société de biologie.

Je m'étais proposé d'étudier la théobromine et le cacao; les circonstances ne m'ont pas permis de mettre mon projet à exécution. Mais je fais en ce moment même l'expérience suivante, à laquelle les circonstances actuelles peuvent donner une grande importance.

A un chien de taille ordinaire, je ne donne chaque jour que 20 gammes de cacao en poudre, une infusion de 20 grammes de bon café torréfié, le tout additionné de 10 grammes de sucre. J'ajoute du sucre afin que cet animal puisse prendre ce mélange sans répugnance, car une chienne que j'essaye de soumettre à ce régime refuse absolument parfois d'y goûter.

A un autre chien, de même taille que le premier, je ne donne également chaque jour que 20 grammes de pain, 10 grammes de beurre ordinaire, pour remplacer le beurre contenu dans le cacao, et 10 grammes de sucre.

Depuis huit jours que dure l'expérience, le premier chien nourri au cacao se porte très-bien, il n'a pas maigri pour ainsi dire et il a conservé ses allures habituelles. Le dernier au contraire est considérablement amaigri et exténué; cependant les quantités de carbone et d'azote contenues dans son alimentation insuffisante équivalent largement aux quantités des mêmes principes contenus dans la ration de l'animal soumis au régime du café et du cacao.

Tels sont les premiers résultats d'une expérience dont la fin n'est pas douteuse. Le premier chien conservera la santé et la force pendant longtemps, le dernier mourra bientôt.

Si je publie cet essai, c'est qu'il forme avec les données précédentes un ensemble de faits dont les conséquences n'échapperont à personne relativement à l'alimentation insuffisante. J'ai la conviction qu'un homme pourrait vivre plusieurs mois, et conserver de la force, en faisant usage chaque jour uniquement de 150 grammes du mélange suivant :

Cacao en poudre.	1000 gr.
Café infusé.	500
Thé infusé.	200
Sucre.	500

En évaporant les infusions de café et du thé on n'obtiendrait qu'un faible poids de résidu sec, de sorte que le mélange précédent ne pèserait pas plus de 1600 grammes et pourrait suffire à l'entretien de dix jours. Rien n'est d'ailleurs plus agréable que cette préparation précédente lorsqu'on l'a délayée dans de l'eau bouillante. Pour ma part, moi qui aime les expériences,

je ne manquerais pas de m'y soumettre si je venais dans les circonstances actuelles à manquer de vivres.

Je voudrais donc voir le gouvernement de la défense nationale faire pénétrer dans les villes assiégées ce mélange alimentaire appelé à rendre les plus grands services. Rien ne serait plus apte pour la réussite qu'une approbation de l'Académie des sciences.

Sur les produits de la fermentation de l'acide pyrotartrique et de ses homologues; par M. A. Béchamp.

Il est admis que l'acide succinique, à l'état de succinate de chaux, se transforme, par la fermentation, en acide butyrique avec dégagement d'hydrogène et d'acide carbonique, sans doute conformément à l'équation

$$3C^8H^6O^8 = 2C^8H^8O^4 + 8CO^2 + 2H.$$

Si l'on prend pour ferment de la craie à microzymas et un peu de viande, on trouve que le succinate de chaux se détruit en ne fournissant que de l'acide carbonique sans trace d'hydrogène, et de l'acide propionique sans autre acide; en effet

$$C^8H^4O^6, 2CaO + HO = C^6H^5O^3CaO + CaOCO^2 + CO^2.$$

Je fais remarquer que, dans les mêmes circonstances, l'acide malique m'a donné: de l'alcool, de l'acide acétique, de l'acide butyrique et de l'acide propionique avec dégagement d'hydrogène.

L'oxalate de chaux sous les mêmes influences fournit assez d'acide formique pour qu'il soit possible de constater la réduction du bichlorure de mercure et celle du nitrate d'argent; on a, par conséquent,

$$C^4O^6, 2CaO + HO = C^2HO^3CaO + CaOCO^2 + CO^2,$$

équation semblable à celle qui exprime le genre de décomposition précédent de l'acide succinique.

Je me suis proposé d'examiner si les sels des acides homologues de l'oxalique et du succinique, savoir :

$$C^{2n+2}H^{2n-2}O^6, 2MO$$

ne fourniraient pas, conformément à l'équation générale suivante, les acides volatils homologues de l'acide formique :

$$C^{2n+2}H^{2n-2}O^6, 2CaO + HO = C^{2n}H^{2n-1}O^3CaO + CaOCO^2 + CO^2.$$

Or l'acide pyrotrartique est l'homologue immédiat de l'acide succinique ; il devait, d'après l'équation générale, fournir de l'acide butyrique :

$$C^{10}H^6O^6, 2CaO + HO = C^8H^7O^3CaO + CaOCO^2 + CO^2,$$

et cette équation n'a pas été vérifiée. Il ne se forme aucun acide volatil. A la fin de l'opération il ne reste dans l'appareil que du carbonate de chaux. Les gaz qui se dégagent sont : de l'acide carbonique et un gaz inflammable, brûlant avec flamme bleue, non absorbable par le protochlorure de cuivre ammoniacal et que l'analyse eudiométrique a montré n'être autre chose que du gaz des marais. L'équation suivante rend très-bien compte de la réaction, comme je le montrerai dans mon mémoire :

$$2C^{10}H^6O^6,2CaO + 8HO = 5C^2H^4 + 4CaOCO^2 + 6CO^2,$$

et ce genre de décomposition inattendue est assurément remarquable.

L'acide pyrotartrique, homologue du succinique, s'écarte donc de lui par cette réaction. J'examine les autres acides de la même série. Il sera curieux de voir comment se comportera à cet égard l'acide malonique : s'il est le véritable homologue de l'acide oxalique, il devra produire de l'acide acétique.

Sur la préparation de l'acide pyrotartrique; par M. A. BÉCHAMP.

Dans l'intérêt du travail précédent, je me suis occupé de la préparation de l'acide pyrotartrique. Les procédés que les auteurs recommandent ne fournissent que peu de produit, et récemment un chimiste habile annonçait n'avoir pas réussi à en obtenir par ces mêmes procédés.

On sait, d'après les recherches de M. Arppe, que la distillation d'un mélange intime, et à parties égales, de pierre ponce et d'acide tartrique, donne, en acide pyrotartrique, environ 7 pour 100 du poids de l'acide tartrique employé. L'auteur recommande de chauffer à feu nu et de se servir d'une cornue spacieuse, le mélange se boursouflant beaucoup.

J'ai pensé que le premier effet de la chaleur devait être de transformer l'acide tartrique en acide anhydre, et que, dans les conditions où M. Arppe s'était placé, l'eau dégagée pouvait déterminer des pertes en dirigeant la réaction dans un sens anormal. Ne vaudrait-il pas mieux opérer directement sur l'acide anhydre? En le faisant, on obtient en effet une bien plus grande quantité de produit. Voici comment il convient d'opérer.

On prend, par exemple, 400 grammes d'acide tartrique, on le chauffe à feu nu dans une capsule : la fusion étant opérée, elle est maintenue pendant quinze à vingt minutes, et continuée, en élevant un peu la température, jusqu'à ce que la matière commence à émettre des vapeurs acides ; pendant que la masse est en pleine fusion, on y ajoute 400 grammes de pierre ponce pulvérisée, récemment calcinée et encore chaude, même très-chaude. Le mélange, ayant été intimement fait, est coulé dans un mortier de métal bien sec ; après l'avoir réduit en fragments, on en remplit aux trois quarts une cornue de verre munie de son récipient. On chauffe au bain de sable, modérément d'abord, en se guidant sur la rapidité de la distillation et surtout sur le dégagement des gaz et des vapeurs : si l'opération est bien conduite, les gaz ne sont pas chargés de vapeurs, et le liquide distillé n'est que peu coloré.

Lorsque la distillation est terminée (il faut huit à neuf heures de chauffe pour les quantités prescrites), on trouve dans le récipient un liquide épais, peu coloré, qui souvent cristallise du jour au lendemain. Quoi qu'il en soit, on y ajoute un volume d'eau égal au sien, et, après avoir filtré, pour séparer une huile empyreumatique dont on n'évite pas la formation, la liqueur est concentrée par évaporation au bain-marie. Pour 1,600 grammes d'acide tartrique, j'ai obtenu 325 grammes d'acide pyrotartrique cristallisé brut, c'est-à-dire près de 20 pour 100. La meilleure manière de le purifier consiste à le faire recristalliser dans l'alcool à 90 degrés C. Deux ou trois cristallisations le fournissent parfaitement blanc.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Acide phénique, ses usages en pharmacie.

L'emploi que l'on fait aujourd'hui de l'acide phénique comme désinfectant, les services qu'il peut être appelé à rendre dans les circonstances présentes, nous engagent à mettre sous les yeux de nos lecteurs un extrait de l'article qui lui est consacré dans la dernière édition de l'ouvrage de Soubeiran, publiée par notre collaborateur M. le professeur Regnault.

« Le composé désigné en médecine sous le nom d'acide phénique $C^{12}H^{6}O^{2}$, a reçu des chimistes les noms de *phénol*, d'*alcool phénylique* et d'*hydrate de phényle*, en raison de sa constitution et de ses fonctions chimiques. L'acide phénique découvert dans les produits de la distillation de la houille, par un chimiste allemand, Runge, en 1834, a été nommé par lui *acide carbolique;* cette dénomination est encore quelquefois employée, surtout en Angleterre. Bien que dès l'origine de sa découverte, la plupart des propriétés de l'acide phénique qui sont actuellement utilisées en médecine aient été connues des savants, cette substance était restée sans applications suivies jusqu'au moment où l'apparition du coal-tar dans la matière médicale, a conduit

plusieurs observateurs à rechercher si l'acide phénique (*phénol*) qu'il contient, au nombre de ses éléments, n'est pas l'agent auquel il doit ses propriétés antiputrides et désinfectantes. Ce n'est pas ici le lieu d'entrer dans la discussion des titres que de nombreux observateurs peuvent présenter à l'appui de la revendication d'une part légitime dans le classement de l'acide phénique au rang des agents les plus précieux de la matière médicale et de l'hygiène. Parmi ceux qui nous semblent avoir joué un rôle important dans cette utile propagande, nous citerons, en Angleterre, M. C. Calvert et en France MM. J. Lemaire, Quesneville, Parisel, Bobeuf, ete.

L'acide phénique se présente sous la forme de longues aiguilles prismatiques, accolées les unes aux autres et formant des masses compactes lorsqu'il est obtenu par voie de fusion. L'acide phénique pur fond entre + 34 et + 35° et présente alors l'aspect d'un liquide incolore, presque oléagineux et doué d'un pouvoir réfringent considérable. La densité de l'acide phénique fondu est égale à 1,0597 à la température de + 40°. Le point d'ébullition de l'acide phénique est à + 188° sous la pression de 0m,76. L'acide phénique est susceptible de brûler à l'air; sa flamme est peu éclairante et rougeâtre.

Quand on verse de l'eau dans un flacon contenant de l'acide phénique cristallisé, celui-ci se liquéfie en s'hydratant et constitue une couche dense et fortement réfringente qui occupe le fond du vase; l'eau saturée d'acide phénique nage à sa surface.

La solubilité de l'acide phénique dans l'eau à + 15° est $\frac{3,25}{100 \text{ eau}}$ (Runge) et environ 5/100 (Cloez et Lemaire); elle est donc plus que suffisante pour satisfaire aux applictions ordinaires de ce produit. Malgré cette faible solubilité, l'acide phénique se liquéfie au contact de l'humidité atmosphérique. L'acide phénique se dissout en quantité très-considérable dans l'alcool, l'acide acétique concentré, la glycérine, etc.

L'odeur de l'acide phénique est forte et désagréable, elle rappelle celle des goudrons de houille, de la créosote et du castoréum; sa saveur est âcre et brûlante. Appliqué sur la peau, il produit des taches brunes et blanches, cause de vives douleurs, et constitue un véritable caustique. A l'état de dissolu-

tion aqueuse diluée, l'acide phénique agit avec moins d'énergie et produit une action styptique prononcée, indépendante de son rôle antiseptique et désinfectant. Sous l'influence de la radiation lumineuse, l'acide phénique cristallisé ou dissous prend souvent une teinte rouge brunâtre qui fonce de plus en plus; il est probable que ce phénomène tient à une purification incomplète.

L'acide phénique pur (phénol) ne rougit pas la teinture bleue de tournesol; il se combine aux bases et donne, lorsqu'on le mélange avec une dissolution concentrée d'hydrate de potasse, un dépôt cristallin de phénate de potasse $C^{12}H^{5}KO^{2}$. Ce composé se produit également quand on traite l'acide phénique anhydre par le potassium; la substitution est alors accompagnée d'un dégagement d'hydrogène. L'acide phénique dans ce cas se comporte comme un alcool (alcool phénylique); il ne déplace pas l'acide carbonique des carbonates alcalins.

Les propriétés de l'acide phénique ont été l'objet d'études chimiques importantes; les plus remarquables sont dues à Laurent qui le premier démontra que ce composé joue le rôle d'un alcool et le désigna sous le nom d'*hydrate de phényle*. La question de constitution ne pouvant pas être traitée ici, il nous suffira de mentionner quelques réactions de l'acide phénique qui, jointes aux propriétés sus-mentionnées, sont souvent employées pour le caractériser.

L'acide phénique additionné d'une petite quantité d'ammoniaque prend une coloration bleue par le chlorure de chaux.

Si dans une solution aqueuse d'acide phénique, on trempe un copeau de bois de sapin, puis qu'on expose celui-ci au soleil, après l'avoir immergé dans l'acide chlorhydrique dilué, il prend une couleur bleue très-riche.

L'acide phénique traité par l'acide azotique concentré et bouillant se transforme en *acide picrique* ou *trinitrophénique* $C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$.

La préparation de l'acide phénique est exclusivement industrielle, aussi nous bornerons-nous à faire connaître ici d'une manière succincte les principes de l'opération. On soumet à la distillation, le goudron de houille (le wigan Cannel coal est le plus riche) et l'on recueille séparément les liquides qui

se condensent entre + 150° et + 200°. Le liquide distillé est agité avec une solution saturée d'hydrate de potasse et l'on ajoute ensuite au mélange de la potasse caustique solide et pulvérisée. Au bout de quelques heures, le phénate de potasse se sépare sous la forme d'un dépôt cristallin. On traite ce produit par l'eau bouillante; celle-ci dissout le phénate et amène la séparation d'une huile légère qui nage à la surface de la dissolution et qu'on isole facilement. La liqueur alcaline est alors neutralisée par l'acide chlorhydrique; l'eau reste chargée de chlorure de potassium, et l'acide phénique se réunit en une couche oléagineuse. Ce produit est lavé au moyen de l'eau et soumis à une rectification après avoir été déshydraté au moyen du chlorure de calcium. On détermine sa cristallisation par un abaissement considérable de la température et l'on sépare à l'aide de la compression les cristaux des eaux mères qui renferment les dernières impuretés.

Il nous reste à indiquer les formes pharmaceutiques sous lesquelles l'acide phénique est le plus souvent employé.

Solution aqueuse d'acide phénique.

Acide phénique cristallisé.	10 gr.
Eau distillée.	990

Dissolution des hôpitaux de Paris.

Dissolvez.

Solution caustique d'acide phénique.

Acide phénique cristallisé.	10 gr.
Alcool à 90°.	10

Dissolvez et conservez dans un flacon à l'émeri.

Glycérolé d'acide phénique.

Acide phénique cristallisé.	1 gr.
Glycérine.	99

Dissolvez. (Lemaire.) La glycérine peut être remplacée par le glycéré d'amidon.

Vinaigre phéniqué.

Acide phénique cristallisé.	100 gr.
Vinaigre.	400

Dissolvez. (Docteur Quesneville.) Employez à la dose de 8 à 10 grammes dans un litre d'eau comme agent hygiénique.

Pommade phéniquée.

Acide phénique cristallisé.	1 gr.
Axonge.	99

Mélangez par trituration. (Docteur Lemaire.)

M. Lemaire pense que les corps gras modifient les propriétés de l'acide phénique, et il recommande de ne pas remplacer dans cette pommade l'acide phénique cristallisé par l'incorporation d'une dissolution aqueuse d'acide phénique.

Note sur le collodion, sa préparation et ses applications;

Par M. Guichard.

La préparation du coton-poudre offre un certain nombre d'inconvénients. Elle est longue puisqu'elle demande au moins vingt-quatre heures par le procédé du Codex. Le coton se mouille difficilement, de sorte que la transformation en pyroxyline est irrégulière. Le coton est rarement transformé d'une manière complète en cellulose nitrée, soluble dans le mélange d'alcool et d'éther. Aussi en faisant la préparation on obtient très-souvent au lieu d'un liquide une masse visqueuse sans fluidité formée de collodion emprisonné dans un feutre de coton non dissous.

Le même accident arrive très-probablement dans le commerce; car deux collodions que j'ai examinés m'ont donné, l'un, qui était élastique, 6,8 p. 100 de résidu; l'autre, non élastique, 4,47 p. 100. C'est-à-dire à peu près la moitié du chiffre exact. Dans une expérience faite avec du coton-poudre non complétement soluble, j'ai obtenu 6,5 p. 100 de résidu pour le collodion non élastique. Le collodion non élastique du Codex devrait donner 7,5 de résidu et le collodion élastique 14 p. 100. C'est donc 1 gramme de coton non soluble qui a suffi pour donner de la viscosité à 100 de collodion. Ce résidu était, du reste, soluble dans le réactif de Schweitzer. Pour re-

médier à cet inconvénient j'ai essayé ce que donnerait les congénères du coton-poudre.

Le papier-poudre est d'une préparation beaucoup plus simple et plus rapide que le coton-poudre. Voici les doses que j'ai employées :

Soude sulfurique.	1,400 à	1,82.
nitrique.	700	1,37.
Feuilles de papier à filtres coupées en quatre.	70	

Il faut employer le papier Berzélius ou le papier lavé à ClH.

On plonge le papier, feuille par feuille, et on le laisse environ trois heures à la température ordinaire. Pour que la réaction ne soit pas trop vive on place la terrine où se fait l'expérience dans une autre remplie d'eau froide. On lave à grande eau et on fait sécher. Il se dissout complétement et *immédiatement* dans le mélange du Codex. Quand il reste quelque résidu il est très-cohérent et se dépose au fond du vase. Le collodion ainsi obtenu donne une membrane très-homogène qui se rétracte très-fortement si on ne l'a pas rendu élastique par l'huile de ricin. Ce dernier se prépare avec les mêmes doses que le collodion du Codex.

J'ai examiné encore l'amidon nitré ou xyloïdine. En traitant l'amidon par l'acide nitrique ordinaire on obtient l'amidon soluble. Le mélange d'acide sulfurique et nitrique donne de la xyloïdine, mais l'acide nitrique fumant réussit beaucoup mieux : la préparation ne demande qu'un instant. La substance se dissout assez bien dans l'alcool et l'éther mélangés, mais par évaporation on obtient un résidu qui n'a pas de cohésion.

J'ai essayé l'action d'autres dissolvants sur la xyloïdine, j'espérais que l'éther nitrique et les carbures nitrés en raison de l'analogie de composition la dissoudraient moins. Il n'en a rien été.

J'ai essayé d'employer le collodion pour faire les membranes des dialyseurs, à cause des avantages que ces membranes semblaient devoir présenter pour la dialyse des liquides corrosifs. Le collodion non élastique n'a pas réussi ; il se déchirait en séchant : le collodion élastique réussirait probablement mieux.

J'avais renoncé avec regret à cette application lorsque je vis

au laboratoire de M. Bérard, à la Sorbonne, des ballons en collodion servant à renfermer des mélanges détonants pour les expériences des cours de chimie.

Ces ballons se font en versant du collodion épais dans des ballons de verre de manière à recouvrir la face intérieure d'une membrane mince. Quand le collodion a séché on y verse de l'eau acidulée qui fait détacher très-vite la membrane. On a ainsi un vase très-mince dont on peut se servir comme dialyseur. Je n'ai point fait d'expériences jusqu'à présent avec cet appareil, je me suis seulement assuré que le sucre traverse le dialyseur. Il contient une petite quantité d'huile de ricin, mais je ne me suis pas aperçu qu'elle empêchât la dialyse; on s'assure facilement, si le vase n'est pas percé, en y insufflant doucement de l'air et en examinant s'il conserve sa forme arrondie.

En résumé, je crois qu'il convient d'essayer le collodion qu'on achète dans le commerce et d'exiger qu'il donne 7,5 p. 100 de résidu s'il n'est pas élastique, 14 p. 100 s'il est élastique.

L'emploi du papier-poudre offre le moyen le plus sûr, le plus rapide et le plus simple d'arriver à ce résultat. En outre, comme sa dissolution est immédiate il peut être préparé au moment même de la prescription, ee qui permettrait de modifier sa composition en remplaçant l'alcool par des solutions alcooliques d'extraits de produits chimiques, d'alcaloïdes, etc., ou être préparé par des solutions éthérées.

Peut-être pourrait-on donner ainsi à la thérapeutique une nouvelle forme de médicaments qui, dans beaucoup de cas, pourrait remplacer les emplâtres qui déplaisent aux malades.

Depuis quelque temps je me sers du collodion pour la préparation des emplâtres de Thapsia. Les emplâtres de Thapsia du commerce perdent au bout de peu de temps leur activité par suite probablement de la perte de l'huile essentielle. Il convient donc de les préparer au moment du besoin. Un pharmacien de Lyon, M. Cazeneuve, vend, depuis quelque temps, une solution alcoolique de Thapsia qu'il suffit d'étendre sur du sparadrap ou du papier pour avoir un emplâtre très-actif.

M. Bourgeaud, pharmacien à Paris, vient d'annoncer un

produit qui n'est qu'une imitation du Thapsia Cazeneuve. Ces produits ont un défaut : ils sèchent trop lentement et ne peuvent pas être préparés au moment du besoin. Voici la formule que j'emploie depuis quelque temps avec le plus grand succès.

Alcool	3,50
Éther	11,50
Papier poudre	1,00
Résine de thapsia	10,00

On l'étend avec un pinceau sur du sparadrap au moment du besoin. Il sèche instantanément.

Sur l'examen des urines albumineuses; réactifs de contrôle;
par M. Ludovic Boulaud.

Lorsque l'urine convenablement essayée par la chaleur et par l'acide azotique donne un précipité insoluble dans cet acide, on peut dire qu'elle contient de l'albumine. L'examen microscopique du précipité, en faisant voir les lamelles d'une apparence membraneuse particulière, en caractérise ensuite la nature. Mais, suivant M. Boulaud, il existe un autre moyen de contrôle que l'on pourrait peut-être employer plus fréquemment, car il n'exige que des substances que l'on a toujours sous la main pour les analyses d'urine : la potasse, l'eau distillée et la liqueur de Barreswill. Il suffit de laver le précipité pour enlever les traces d'urine, car elles nuiraient à la réaction, d'ajouter un peu de potasse qui dissout l'albumine et de verser dans cette solution une ou deux gouttes de liqueur de Barreswill; on obtient immédiatement une belle couleur d'un violet très-riche, surtout si la solution albumineuse est un peu concentrée. Dans ce dernier cas, il n'est même pas nécessaire de chauffer pour produire la réaction, ce qui devient indispensable au contraire si le liquide ne contient que peu d'albumine. Cette réaction est très-caractéristique; elle se produit avec des liquides qui ne contiennent qu'un centième d'albumine.

(*Abeille médic.*)

Sur l'emploi de la glycérine pour la conservation des préparations zoologiques et anatomiques; par M. Th. Koller.

Dans les collections publiques ou privées, l'emploi de l'alcool pour la conservation des préparations présente des inconvénients assez nombreux, tels que la cherté, l'évaporation, l'altération des mastics des fermetures, etc.

Le prix, maintenant peu élevé, de la glycérine a engagé à essayer l'emploi de cette substance, et l'expérience a démontré qu'elle réussit parfaitement. La glycérine brute peut être employée à cet usage, et, comme elle ne s'évapore pas, on n'a point à subir de frais de remplissage. Pour fermer les vases; il suffit d'employer le papier parchemin.

Les petites préparations, et même quelques grosses pièces immergées dans la glycérine, tendent à surnager, mais on remédie très-facilement à cet inconvénient en les enfonçant avec de petits tubes de verre que l'on assujettit de manière à maintenir les objets au fond du vase; on épargne ainsi beaucoup de glycérine, car il suffit d'en verser assez pour couvrir les objets.

Buis comme succédané du quinquina. — M. Pavia a retiré des feuilles et de la racine du *Buxus sempervirens* un alcaloïde, qui paraît avoir été expérimenté avec succès dans un grand nombre de cas de fièvres intermittentes par quelques médecins italiens. Une seule dose de 15 grains de sulfate de buxine avant l'accès en préviendrait le retour, ou tout au moins en diminuerait l'intensité; mais son extrême amertume oblige à l'administrer sous formes de pilules. D'après le Dr Mazzolini, à faible dose, la buxine ne déterminerait qu'une agréable excitation comme le thé et le café; mais il paraît qu'à doses plus élevées, elle occasionne des douleurs d'estomac, des nausées, de la diarrhée, des vertiges, etc. (*Medical press and circular*, 11 mars 1870.) J. L. S.

CHRONIQUE. — VARIÉTÉS.

De l'existence de l'acide chlorhydrique libre dans le suc gastrique; par M. le professeur BELLINI (1).

Le suc gastrique renferme-t-il de l'acide chlorhydrique à l'état de liberté? Telle est la première question que M. Bellini a examinée dans ce travail.

Les recherches de Prout, de Tiedmann et Gmelin, et celles de Schmidt permettent de supposer que l'acide chlorhydrique existe à l'état de liberté dans le suc gastrique; mais, suivant Tiedmann et Gmelin, ce suc contient en même temps de l'acide lactique. Pour MM. Chevreul et Dumas, Leuret et Lassaigne, l'acidité du suc gastrique est due à l'acide lactique; pour MM. Frerichs et Blondlot, au phosphate acide de chaux. La plupart des physiologistes pensent aujourd'hui que l'acide chlorhydrique existe dans le suc gastrique combiné avec les matières protéiques, et M. Schiff désigne cette combinaison sous le nom d'acide chlorhydropectique.

M. Bellini a employé dans ses recherches le cyanure de mercure pour reconnaître la présence de l'acide chorhydrique libre. On sait que le cyanure de mercure n'est pas décomposé par les oxacides, et qu'il l'est, au contraire, par les hydracides.

Dans une première expérience l'auteur a administré à un lapin robuste du cyanure de mercure, et il a observé, après quelques instants, tous les phénomènes de l'empoisonnement par l'acide cyanhydrique. Ainsi l'estomac répandait l'odeur caractéristique de cet acide, et les matières qu'il contenait ont donné par la distillation un liquide produisant un précipité blanc avec le nitrate d'argent. Ce précipité, traité successivement dans un verre de montre par l'acide chlorhydrique, le

(1) Ce travail a été présenté à la Société médico-physique de Florence, le 30 janvier 1870.

sulfhydrate d'ammoniaque et une solution de sulfate de peroxyde de fer, a donné lieu à une coloration rouge. Dans une expérience comparative, M. Bellini a démontré que les chlorures alcalins ne décomposent pas le cyanure de mercure et ne donnent pas naissance, par conséquent, aux réactions qu'on vient d'indiquer.

On ne saurait admettre, suivant M. Bellini, que la production de l'acide cyanhydrique est due à l'acide chlorhydropectique, puisque les combinaisons acides des matières protéiques n'ont pas les propriétés des acides libres.

M. Bellini a prouvé aussi que l'acide lactique ne décompose pas le cyanure de mercure. A cet effet, il a introduit dans un appareil distillatoire 1 gramme de cyanure de mercure et 90 grammes d'eau distillée, fortement acidulée par l'acide lactique; il a distillé le mélange en faisant arriver les produits de la distillation sur une solution de nitrate d'argent qui ne s'est nullement troublée. L'acide lactique ne décompose donc pas le cyanure de mercure.

L'auteur a cru devoir instituer des expériences spéciales pour démontrer que la production de l'acide cyanhydrique n'est pas due à l'acide sulfhydrique, et que les matières de l'estomac ne contiennent pas ce dernier acide.

M. Bellini a examiné ensuite divers faits qui sont invoqués par les physiologistes contre sa manière de voir, et notamment les expériences de MM. Blondlot, Tiedmann et Gmelin, Schmidt, Longet et Schiff. Suivant ces observateurs, lorsqu'on distille au bain-marie du suc gastrique de manière à faire passer les 4/5 de la liqueur, le produit obtenu est incolore et n'exerce aucune action sur le papier de tournesol. Mais ce résultat négatif, qui est considéré comme une preuve de la non-existence à l'état libre de l'acide chlorhydrique dans le suc gastrique, est contesté par M. Bellini. Suivant lui, l'acide chlorhydrique ne distille pas à 100 degrés, lorsqu'il se trouve en très-petites quantités dans l'eau.

MM. Blondlot et Longet ont observé que la craie en contact avec le suc gastrique ne produit aucune effervescence, et que le liquide conserve son acidité. Ce fait prouverait que les acides contenus dans le suc gastrique ne sont pas à l'état de liberté.

Mais cette expérience, ajoute M. Bellini, a-t-elle été faite avec les précautions nécessaires? M. Schiff n'a-t-il pas reconnu qu'en mêlant du carbonate de chaux avec le suc gastrique, il s'opère un dégagement très-lent d'acide carbonique qui peut durer une ou deux heures? L'auteur ajoute que la magnésie, la potasse, la soude, etc., neutralisent complétement le suc gastrique, et que si l'on n'obtient pas le même résultat avec la craie, cela tient à ce que les acides très-dilués ne peuvent pas déplacer l'acide carbonique. Diverses expériences exécutées sur du suc gastrique artificiel ont permis de reconnaître qu'il en est réellement ainsi.

On a dit aussi que le fer et le zinc ne sont pas attaqués par le suc gastrique, quelle que soit la durée du contact; mais en mettant du zinc très-pur ou de la limaille de fer dans du suc gastrique étendu d'eau distillée, M. Bellini a constaté un dégagement de petites bulles de gaz hydrogène. Il a obtenu en outre avec la liqueur filtrée et le cyanure jaune de potassium et de fer la réaction caractéristique des sels de fer.

Un autre fait a été rappelé par ceux qui nient la présence de l'acide chlorhydrique libre dans le suc gastrique, c'est que cette liqueur ne précipite ni l'émétique ni les sels de plomb. Mais du suc gastrique artificiel contenant de l'acide chlorhydrique à la dose indiquée par M. Lehmann ne donne aucun précipité avec ces sels.

L'acide chlorhydrique du suc gastrique est-il un produit de sécrétion ou bien se forme-t-il dans l'estomac? M. Bellini rappelle à ce sujet une expérience très-intéressante de M. Claude Bernard, dans laquelle ce savant physiologiste a injecté dans les veines d'un chien une solution de cyanure de mercure. L'animal est mort en présentant tous les phénomènes de l'empoisonnement par l'acide cyanhydrique.. Les matières contenues dans l'estomac répandaient l'odeur caractéristique de cet acide, mais on a pu y constater la présence du mercure. Cette expérience autorise à admettre que l'acide cyanhydrique ne s'était pas formé dans l'estomac, et que l'acide chlorhydrique est un produit de sécrétion.

Le travail de M. Bellini offre un intérêt réel. Nous ne pensons pas cependant qu'il ait répondu victorieusement à toutes les

objections. Cette question est si controversée que de nouvelles études nous paraissent nécessaires pour qu'il n'existe plus aucun doute sur la présence de l'acide chlorhydrique libre dans le suc gastrique. P.

La dynamite; par M. Brull.

La dynamite s'obtient en imbibant de nitroglycérine une silice très-poreuse. Elle a la consistance d'une poudre pâteuse et rappelle l'aspect de la cassonade. On l'emploie en masse ou plus commodément en cartouches formées de papier enroulé. L'explosion s'obtient par une capsule fulminante attachée à une mèche de mine ordinaire, ou bien à deux fils métalliques destinés à fournir une étincelle électrique. La dynamite mise sur le feu se consume sans explosion. Elle supporte aussi des chocs très-violents sans faire explosion ; tout au plus peut-il se produire à l'endroit même de la percussion une détonation locale qui ne se communique pas à la masse. La dynamite ne fait pas explosion quand elle est en contact avec de la poudre en combustion. On ne peut produire l'explosion de cette substance qu'en développant à la fois une pression considérable et une température élevée. La dynamite a une force brisante remarquable qu'on évalue à huit fois environ celle de la poudre de mine ordinaire. Son action est très-rapide et locale ; il suffit d'un très-faible bourrage pour en utiliser toute la force, et même, sans bourrage, on obtient des effets très-intenses. La dynamite peut être impunément mouillée ; elle convient tout particulièrement dans les roches aquifères ou submergées ; dans ces applications, c'est l'eau qui forme bourrage. La dynamite ne produit pas dans les travaux souterrains de fumées nuisibles ou trop incommodes. Cette poudre de mine est employée tout à fait en grand en Prusse, en Autriche et dans le reste de l'Allemagne, en Suisse, en Belgique, en Suède, en Danemark, en Angleterre, en Californie. On peut se faire une idée de la grande utilité de cette poudre et de l'importante consommation qui s'en fait en Allemagne, par ce fait qu'en Prusse, malgré la nouveauté de cette substance, il y a déjà quatre pou-

drières de dynamite, à savoir : deux à Cologne, une près de Hambourg et une à Charlottembourg. Une innovation ne se répand aussi rapidement que lorsqu'elle présente de grands avantages. Le transport de cette poudre s'effectue sur plusieurs chemins de fer; il n'amène aucun accident et ne donne pas lieu à la moindre appréhension. On la soumet aussi sans inconvénient à tous les autres modes de transport. L'emploi courant de cette matière dans les mines, dans les carrières et dans les travaux publics ne présente ni difficulté ni danger. Les résultats industriels réalisés à l'aide de la dynamite sont très-avantageux. Elle produit une importante économie dans les travaux courants et permet d'exécuter des travaux impossibles au point de vue économique avec la poudre ordinaire. Les expériences exécutées pour faire ressortir l'innocuité de ce produit et sa grande puissance ont toujours satisfait les plus sceptiques.

Sur la préparation de l'azote;

Par M. Calvert.

L'azote peut être obtenu en grande quantité, suivant M. Calvet, en faisant réagir l'hypochlorite de chaux sur le sulfate d'ammoniaque. En effet, lorsqu'on mélange 200 centimètres cubes d'une solution d'hypochlorite de chaux contenant 5,14 d'acide hypochloreux avec 1,146 de sulfate d'ammoniaque desséché à 220 degrés, le gaz azote se dégage immédiatement, même à froid; mais pour obtenir tout l'azote, il faut chauffer légèrement vers la fin de l'opération. Le mélange dans les proportions décrites a fourni à M.-Calvert, dans l'espace d'une heure, 192 centimètres cubes d'azote : la théorie indique 194 centimètres cubes.

M. Calvert a en outre observé que toutes les matières azotées animales, telles que l'albumine, la fibrine, la gélatine, la soie, les plumes donnent lieu à un dégagement abondant d'azote et d'acide carbonique lorsqu'on les mêle à froid, et surtout à chaud, avec une solution d'hypochlorite de chaux.

Fausse pièce de 20 francs; par M. Schmitt.

Le son de cette pièce différait du son ordinaire de l'or, mais le poids était exact; en l'examinant bien, j'aperçus un point où la dorure faisait défaut, et en frottant ce point faible, la dorure disparaissait facilement.

Je soumis alors cette pièce à l'analyse chimique, et je trouvai qu'elle était formée d'un alliage d'argent et de platine, dans les rapports de 5^{gr}07 de platine, pour 1^{gr},33 d'argent. La dorure était faite par des procédés galvano-plastiques.

L'or ayant un poids spécifique (19,35) intermédiaire entre celui du platine (22) et celui de l'argent (10,45), on comprendra facilement qu'en prenant des proportions convenables de platine et d'argent, on arrive à une pièce de même poids et de même volume que la pièce d'or; ces proportions sont d'ailleurs données par l'analyse elle-même.

Il est maintenant facile de calculer le bénéfice du faux monnayeur. En partant des valeurs commerciales du platine et de l'argent, le jeton de cet alliage revient à peu près à 4 fr. 6 cent. pour la matière première, et en admettant un maximum de frais de fabrication de 94 cent. par jeton, le bénéfice était de *quinze* francs par fausse pièce émise.

La nature même de l'alliage explique aussi la netteté de l'empreinte.

Sur la conservation de l'eau dans des réservoirs en zinc; par M. Ziureck.

On sait que le zinc est souvent employé pour construire les réservoirs d'où l'on distribue l'eau par des conduites. Il était donc utile de s'assurer des effets de ce métal sur l'eau; l'expérience a démontré que, dans ce cas, l'eau dissout d'autant plus de zinc qu'elle contient une plus grande quantité de combinaisons de chlore, c'est-à-dire de chlorures, et aussi que le contact a été plus prolongé. L'ébullition ne précipite même pas le zinc ainsi dissous; au contraire, la quantité augmente, si c'est dans du zinc que le liquide est soumis à l'action du feu.

M. Ziureck a trouvé dans une eau qui ne contenait cependant qu'une quantité relativement faible de chlorures, mais qui avait séjourné longtemps dans du zinc, une proportion de 1^{gr},0104 de ce métal par litre. Pour éviter un inconvénient si nuisible à la santé, M. Ziureck conseille d'enduire l'intérieur des vases en zinc, d'une bonne peinture à l'huile, à base d'ocre ou d'asphalte, mais exempte de minium, de céruse ou de blanc de zinc.

Détermination des alcaloïdes du quinquina. — Le Dr Vogl recommande le procédé suivant comme un moyen rapide et commode d'évaluer les principes importants du quinquina. 100 parties d'écorce finement pulvérisée sont mêlées à 250 parties de chaux vive, traitées par l'eau et desséchées. On épuise complétement la masse desséchée au moyen de l'alcool bouillant (90 p. 100) et on filtre la liqueur. On y ajoute un peu d'acide sulfurique étendu et on sépare par filtration le sulfate de chaux précipité. On sépare la plus grande partie de l'alcool par distillation ou évaporation, et on termine la dessiccation au bain-marie. On traite par une petite quantité d'eau, on filtre et on ajoute de la soude caustique. On recueille sur un filtre pesé les alcaloïdes qui se sont précipités, on le dessèche et on pèse. Pour séparer les divers alcaloïdes, on traite le précipité par l'éther, on décante la solution éthérée et on lave le résidu avec de l'éther. On fait évaporer la liqueur éthérée à siccité et on reprend par une liqueur titrée d'acide sulfurique, pour la traiter par une autre solution titrée de soude en quantité suffisante pour neutraliser l'acide ajouté. On traite de la même manière le résidu insoluble dans l'éther. On obtient ainsi les alcaloïdes dans un grand état de pureté. (*Neues Jahrbuch für pharmacie*, janvier 1870. — *Pharmaceutical Journal and Transactions*, p. 721, mai 1870.) J. L. S.

Sur un nouveau dépilatoire; par M. Gélis.

M. Gélis se sert d'un sulfure double d'arsenic et d'un métal

alcalin ou alcalino-terreux; tels sont les sulfures de potassium et d'arsenic, de sodium et d'arsenic, d'ammonium et d'arsenic, de baryum ou de strontium, ou de calcium et d'arsenic. Celui auquel M. Gélis donne la préférence est le sulfure de sodium et d'arsenic. Voici comment il le prépare :

Orpin ou sulfure jaune d'arsenic. . . .	1 partie.
Sulfure de sodium	4
Eau.	Q. S.

Le mélange fait, on le laisse reposer pendant vingt-quatre heures, au bout desquelles on le chauffe à l'ébullition, puis on le filtre sur une toile de chanvre ou de coton. La liqueur filtrée est concentrée à l'aide de la chaleur jusqu'à ce qu'elle marque 45 degrés Baumé. On la coule dans des moules convenables ayant une forme quelconque, celle d'une brique, par exemple. Par le repos et le refroidissement la matière est devenue solide; on la retire alors des moules et on la recouvre d'une couche de paraffine, en la plongeant et en la retirant rapidement dans un bain de paraffine fondue. Cette couche a pour but de préserver le pain de sulfure de sodium et d'arsenic de l'humidité de l'air qui ne manquerait pas de le faire liquéfier. On pourrait aussi le conserver dans des vases en verre, en terre ou en grès.

Pour se servir de ce dépilatoire, on en dissout assez dans l'eau pour qu'elle marque de 8 à 10 degrés Baumé, et avec un instrument convenable qui sert de pinceau, on en passe une couche sur la peau du *côté chair*. On y tamise ensuite, à l'aide d'un tamis ordinaire, de la chaux éteinte en poudre, de manière à en recouvrir la couche du dépilatoire d'une épaisseur de près de 1 millimètre. Quelque temps après, la peau peut alors être dépilée. Le poil s'en détache avec la plus grande facilité sans que pour cela il ait le moins du monde été détérioré.

M. Gélis fait observer avec raison que de cette manière une quantité infiniment moindre d'orpin est employée, et que celle qui est appliquée produit tout l'effet utile. En outre les ouvriers n'auront plus dans les mains du sulfure d'arsenic en quantité, produit dangereux comme poison, sans compter les risques qu'ils courent de s'en introduire sous les ongles ou dans les coupures lorsque parfois ils sont obligés de le manipuler à la main.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

Par décision de M. le Ministre de l'instruction publique l'ouverture des cours de l'École aura lieu le 14 novembre.

Le registre des inscriptions est ouvert à partir du 25 octobre jusqu'au 15 novembre inclusivement.

Les élèves absents de Paris sont autorisés à prendre, dans les Écoles des départements, une inscription qui leur ouvrira les cours de l'École de Paris aussitôt qu'ils pourront s'y rendre.

Des conférences publiques auront lieu à l'École de pharmacie, à partir du vendredi 4 novembre, dans l'ordre suivant :

Vendredi 4 novembre. — De la mise en culture immédiate des terrains vagues de Paris ; par M. Chatin, professeur.

Mardi 8 novembre. — De l'utilité pour l'alimentation, dans une ville assiégée, du café, du thé et du chocolat ; par M. Soubeiran, agrégé.

Vendredi 11 novembre. — Des conserves alimentaires ; par M. Riche, agrégé.

Mardi 15 novembre. — De quelques falsifications pratiquées sur les matières alimentaires et les boissons ; par M. Chevallier, professeur.

Vendredi 18 novembre. — De la poudre ; par M. Jungfleisch, agrégé.

Mardi 22 novembre. — De l'emploi des ballons en temps de siége ; par M. Leroux, agrégé.

Vendredi 25 novembre. — De l'alimentation des enfants et des adultes, et de la conservation des viandes ; par M. Bourgoin, agrégé.

Mardi 29 novembre. — Des premiers soins à donner aux blessés ; par M. Marchand, agrégé.

Vendredi 3 décembre. — De l'eau, au point de vue de ses applications à l'économie domestique ; par M. Baudrimont, agrégé.

ERRATUM.

Page 216, numéro de septembre, séance de la Société de pharmacie de Paris du 6 *juillet* 1870, lisez du 3 *août.*

Recherches chimiques et physiologiques sur la nature des principes purgatifs du séné de la Palte ;

Par les docteurs Edme Bourgoin, professeur agrégé à l'école de pharmacie de Paris, pharmacien en chef de l'hôpital des Enfants-Malades ;
Et E. Bouchut, professeur agrégé à la faculté de médecine, médecin de l'hôpital des Enfants-Malades.

Le séné a été analysé successivement par Bouillon-Lagrange et par Braconnot, puis par Lassaigne et Feneulle, et plus récemment encore par Ludwig, Batka, Kubly et Dragendorff.

Bouillon-Lagrange a préparé une eau distillée, d'une odeur nauséeuse, légèrement purgative, mais il n'a pu isoler aucun principe défini. Il en est de même de Braconnot, qui attribue les propriétés du séné à une matière amère, sorte d'extrait aqueux d'une nature complexe.

Les résultats obtenus par Lassaigne et Feneulle, en 1821 (1), sont plus importants. Ces chimistes ont préparé un produit auquel ils ont cru devoir donner le nom de *cathartine* et auquel ils ont attribué les propriétés spéciales du séné. Disons de suite que ce mot de cathartine ne doit pas être conservé dans la science, car le produit qu'il désigne n'est pas un corps défini ; c'est en dernière analyse une sorte d'extrait hydroalcoolique purifié.

D'après Dragendorff et Kubly, le séné doit ses propriétés à un acide particulier, l'acide cathartique ; mais il est à noter que ces savants, pas plus que ceux qui précèdent, ne donnent dans leur mémoire le détail d'expériences précises qui puissent légitimer cette assertion.

En présence de ces résultats contradictoires, nous avons pensé qu'il serait intéressant de faire de nouvelles recherches sur le séné, notamment de déterminer la nature du corps ou des corps auxquels il faut attribuer les propriétés purgatives de ce précieux médicament.

Après quelques essais préliminaires qu'il est inutile de rap-

(1) *Annales de physique et de chimie*, t. 16, 1821.

porter ici, voici la marche que nous avons suivie dans cette recherche délicate.

Un kilogramme de séné de la Palte, mondé d'arguel, est traité par dix fois son poids d'eau distillée bouillante ; après vingt-quatre heures d'infusion, la masse est exprimée, et le liquide filtré est évaporé au bain-marie de manière à obtenir deux litres de produit. On y ajoute alors son volume d'alcool ordinaire, ce qui donne lieu à la formation d'un abondant précipité que l'on recueille à part. Le liquide, débarrassé de ce principe, est ramené par évaporation au poids d'un kilogramme.

C'est ce produit qui nous servira à préparer, d'une part, la cathartine de Lassaigne et Feneulle ; d'autre part, l'acide cathartique de Dragendorff et Kubly.

Ceci posé, nous allons examiner successivement dans ce mémoire :

1° La matière mucilagineuse ;

2° Le liquide extractif ;

3° La cathartine de Lassaigne et Feneulle ;

4° Une matière nouvelle (*catharto-mannite?*)

5° L'acide cathartique ;

6° L'acide chrysophanique du séné.

I. *Matière mucilagineuse.*

La matière mucilagineuse existe en grande quantité dans le séné qui en contient environ la dixième partie de son poids.

Elle se sépare immédiatement lorsque l'on ajoute à une infusion concentrée de séné son volume d'alcool à 45 degrés. Par le repos, elle se rassemble à la surface du liquide ; on l'enlève avec facilité et on la lave à plusieurs reprises avec de l'alcool pour la débarrasser du liquide extractif qui l'imprègne. En la dissolvant ensuite dans son volume d'eau distillée, on obtient une solution un peu louche et filante, d'une saveur mucilagineuse, nullement amère. C'est cette solution qui a été tout d'abord expérimentée et qui nous a donné les résultats suivants :

Effets physiologiques. — Nous avons donné la matière mucilagineuse du séné à quinze enfants de cinq à treize ans à la dose de 5 grammes, de 6 grammes, de 10 et de 15 grammes.

Huit fois, c'est-à-dire dans la moitié des cas, il n'y a eu aucun effet purgatif, et chez deux de ces enfants qui n'ont pas été purgés, il y a eu seulement quelques coliques. A part cela, nous n'avons observé aucun trouble appréciable de fièvre ni perte d'appétit.

Chez les sept autres, il y a eu un léger effet purgatif caractérisé chez trois d'entre eux par une seule évacuation boueuse et par deux à quatre évacuations liquides jaunâtres chez les autres; mais aucun n'a eu de fièvre.

Voulant comparer l'action de cette matière mucilagineuse retirée du séné au liquide extractif dont nous parlerons plus loin, voici ce que nous avons fait dans les deux cas.

Sur une jeune enfant de douze ans qui avait pris successivement 6 grammes de matière mucilagineuse, et le lendemain 10 grammes sans éprouver d'effet purgatif, le troisième jour nous avons donné 10 grammes de liquide extractif et nous avons ainsi obtenu deux évacuations liquides sans coliques.

Sur une autre enfant de quatorze ans, après avoir donné la matière mucilagineuse à 15 grammes sans produire d'effet sensible, nous avons fait prendre le lendemain 15 grammes de liquide extractif, ce qui donna lieu à deux évacuations liquides avec coliques.

Il semble donc que la matière mucilagineuse du séné à l'état de pureté n'est pas purgative puisqu'à la dose de 15 grammes, qui répondent à 150 grammes de feuilles, elle peut ne rien produire, et que sans dépasser cette dose, cela ne va jamais jusqu'à déterminer d'abondantes évacuations.

On s'explique du reste d'une manière très-simple comment la matière mucilagineuse du séné peut exercer parfois une légère action purgative. En effet, le produit de Dragendorff et Kubly, qui est purgatif, comme on le verra, est insoluble dans l'alcool concentré; on conçoit dès lors qu'une petite quantité de ce produit puisse accompagner la matière mucilagineuse et qu'il soit difficile dès lors d'en priver cette dernière d'une manière rigoureuse.

En résumé, cette matière mucilagineuse ne doit pas être regardée comme l'un des principes purgatifs du séné.

II. — *Liquide extractif.*

L'infusion de séné, privée par l'alcool de la matière précédente, a été évaporée au bain-marie à une douce chaleur, de manière à la débarrasser en grande partie de l'alcool et à obtenir finalement une quantité de liquide égale au poids de feuilles primitivement employées.

Le liquide ainsi obtenu, d'une couleur jaune brun foncé, possède une saveur amère, légèrement nauséeuse. Il ne précipite ni par l'eau ni par l'alcool ordinaire, mais il donne avec l'alcool absolu un précipité abondant, comme nous l'indiquerons plus loin.

Effets physiologiques. — Les effets de ce liquide, qui représente à proprement parler l'infusion du séné, sont, comme on devait s'y attendre, très-marqués sur la sécrétion et les contractions de l'intestin. Nous l'avons déjà dit plus haut en comparant chez le même sujet l'action purgative de cette préparation avec celle de la précédente. Même sans faire d'observation comparative, l'action plus énergique du liquide extractif se révèle d'une façon absolue par l'étendue des effets produits.

Ainsi, nous avons administré le liquide purgatif à trente et un enfants de cinq à quinze ans, et nous n'avons rencontré que trois malades chez lesquels il n'y ait pas eu d'effet purgatif.

Il a été administré à la dose de 6 à 30 grammes, et dans les trois cas où il a été sans action, nous en avions fait prendre 10, 15, et 20 grammes seulement.

2 fois il n'y a eu qu'une selle	....	une.
7 fois il y en a eu	....	deux.
2 fois	—	trois.
6 fois	—	quatre.
5 fois	—	cinq.
3 fois	—	six.
3 fois	—	sept.

Ces évacuations étaient jaunâtres, liquides, plus ou moins abondantes, et il n'y a eu après la purgation ni malaise ni fièvre.

Quelques malades ont eu des nausées, d'autres des coliques; quelques-uns des vomissements.

Ainsi, un des sujets chez lesquels le liquide extractif à la dose de 20 grammes n'a pas eu d'effet purgatif, a vomi le médicament, et c'est sans doute pour cela qu'il n'y a pas eu purgation.

Trois autres ont eu des nausées, et quatorze enfin ont eu quelques coliques, ce qui montre l'action convulsivante intestinale de la préparation employée.

III. — *Cathartine.*

Pour préparer ce produit, Lassaigne et Feneulle ont suivi un procédé assez compliqué. Ils épuisent d'abord le séné par l'éther, puis traitent le résidu par l'eau et distillent en partie. Le décoctum resté dans la cornue, exprimé et filtré, est ensuite traité par l'acétate neutre de plomb, ce qui donne lieu à un précipité abondant que l'on rejette. Le liquide, débarrassé de l'excès de réactif par un courant d'acide sulfhydrique, est repris par de l'alcool rectifié, et la solution alcoolique est ensuite évaporée jusqu'en consistance d'extrait; celui-ci est repris par de l'alcool acidulé par de l'acide sulfurique, puis filtré pour séparer le sulfate de potasse insoluble qui s'est formé. Précipitant enfin l'acide sulfurique par l'acétate de plomb, isolant l'excès de ce dernier réactif par l'acide sulfhydrique, filtrant de nouveau et évaporant à siccité, on obtient la cathartine, corps qui suivant les auteurs est au séné ce que l'émétine est à l'ipécacuanha.

Le traitement par l'éther et la distillation sont deux opérations inutiles. On peut préparer très-exactement le même produit, et cela beaucoup plus simplement, de la manière suivante:

Un kilogramme de séné est traité à deux reprises différentes par huit à dix fois son poids d'eau distillée; on porte à l'ébullition, on laisse refroidir, et, après vingt-quatre heures, on exprime fortement, puis on filtre. On réunit les deux liquides et l'on évapore de manière à obtenir un litre de produit que l'on traite par son volume d'alcool ordinaire pour séparer la matière mucilagineuse. On chasse l'alcool au bain-marie et l'on ajoute au résidu de l'acétate neutre de plomb, ce qui donne

lieu à un abondant précipité que l'on rejette. On sépare l'excès de plomb à l'aide de l'acide sulfhydrique, puis le liquide filtré, évaporé en consistance sirupeuse, est traité par de l'alcool à 85 degrés; on filtre et l'on ajoute avec précaution de l'acide sulfurique très-étendu jusqu'à cessation de précipité; on filtre de nouveau et l'on évapore au bain-marie.

La matière ainsi obtenue est d'une couleur jaune rougeâtre, d'une saveur amère et nauséeuse, rappelant celle de l'infusion du séné. Elle est hygrométrique, soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais non complétement insoluble dans l'éther comme l'indiquent Lassaigue et Feneulle. Enfin la solution aqueuse, qui précipite abondamment par le sous-acétate de plomb, prend une coloration plus foncée sous l'influence des alcalis.

Effets physiologiques. — Ne voulant pas employer de doses capables de nuire aux malades que nous avions à purger, nous avons d'abord donné 20 centigrammes, puis 1 gramme à des enfants de six à treize ans. N'ayant rien obtenu, nous avons élevé la dose en la portant de 5 à 10 grammes, selon l'âge des enfants.

Dans sept cas, où la cathartine a été administrée à la dose de 5 grammes, il n'y a eu qu'un seul résultat négatif; chez les six autres malades, d'une à quatre évacuations liquides, deux fois accompagnées de nausées, trois fois de coliques, mais chez aucun d'eux il n'y a eu aucun vomissement, de malaise ou de fièvre.

Trois fois la cathartine a été donnée à la dose de 10 grammes chez les enfants les plus âgés : l'effet purgatif n'a pas été plus énergique, car il n'y a eu qu'une, deux et quatre évacuations sans nausées ni vomissements, et une seule fois avec quelques coliques.

Si l'on observe que le séné ne fournit environ que la trentième partie de son poids de cathartine, on reconnaîtra que cette préparation n'a évidemment pas la puissance du liquide extractif et que par suite elle ne peut prétendre à représenter à elle seule le principe purgatif du séné.

IV. — *Matière nouvelle.*

Cette substance (cartharto-mannite?), qui est très-soluble

dans l'eau, insoluble dans l'alcool concentré et dans l'éther, s'obtient comme produit secondaire dans la préparation de la cathartine. On opère ainsi qu'il suit. Après avoir séparé de l'infusion de séné la matière mucilagineuse, on concentre la solution et l'on y ajoute de l'acétate de plomb; le liquide filtré, débarrassé de l'excès de plomb par l'acide sulfhydrique, est évaporé en consistance sirupeuse, puis traité par l'alcool concentré : le résidu insoluble dans le véhicule contient le produit en question. On dissout le tout dans un peu d'eau, on filtre et l'on précipite de nouveau par l'alcool; en répétant deux ou trois fois ce traitement, cette matière ne paraît pas encore assez pure pour être soumise à l'analyse chimique. mais néanmoins nous avons cru devoir la soumettre à quelques expériences cliniques, afin d'etre fixé sur sa valeur thérapeutique Elle a été dissoute dans de l eau, de manière à obtenir une solution au dixième.

Effets physiologiques. — Nous l'avons fait prendre à la dose d'un gramme à cinq enfants qui n'en ont aucunement ressenti les effets. Il n y a eu ni nausées, ni coliques, ni évacuations. Les mêmes enfants. deux jours après, ont pris tous les cinq 2 grammes de ce produit, et le résultat a été également négatif. Même insuccès le jour suivant à la dose de 5 grammes : aucun malaise ne s'est produit. Ces cinq enfants non-seulement n'ont pas éprouvé d'effet purgatif, mais paraissent plutôt avoir été constipés sous l'influence de cette préparation.

En présence de ce résultat, nous avons donné à chacun de ces enfants 15 grammes du liquide extractif, et tous ont eu des évacuations dont le nombre a varié de quatre à sept dans la journée.

V. — *Acide cathartique.*

Nous avons préparé cet acide de la manière suivante :

Une infusion faite avec un kilogramme de séné de la Palte a été concentrée de manière à obtenir un litre de produit qui a été additionnée de son volume d'alcool à 75 degrés. La matière mucilagineuse qui se précipite a été séparée par filtration, puis le liquide évaporé en consistance sirupeuse a été précipité par de l'alcool absolu. Ce nouveau traitement donne

un corps noirâtre que l'on dissout dans l'eau et que l'on précipite par de l'acide chlorhydrique étendu. Ce produit, qui est l'acide cathartique impur de Dragendorff et Kubly, a été dissous à chaud dans l'alcool à 60 degrés. Enfin, la solution ainsi obtenue ayant été évaporée en partie et exactement saturée par une solution étendue de potasse, l'acide cathartique a été de nouveau mis en liberté par l'acide chlorhydrique.

Un kilogramme de séné donne 6 à 7 grammes d'acide cathartique ainsi purifié.

Cet acide est insoluble dans l'eau; afin de l'administrer en solution aqueuse et dans un état analogue à celui dans lequel il paraît exister dans la plante, c'est-à-dire à l'état de sel, il a été exactement saturé par une dissolution étendue de potasse, de manière à obtenir une solution au centième, chaque gramme de ce liquide répondant par conséquent à un centigramme d'acide cathartique.

Effets physiologiques. — Nous avons donné l'acide cathartique, ou mieux la solution dont nous venons d'indiquer la préparation, à des enfants de six à quinze ans et à la dose de 15 à 30 centigrammes.

Sur sept malades qui ont pris la plus faible dose, quatre fois la préparation a été sans effet; dans les trois autres cas, il y a eu une fois une selle, une fois trois et une fois quatre, sans nausées ni vomissements, mais avec quelques coliques.

Dans deux autres cas où nous avons cru devoir donner 30 centigrammes, nous n'avons obtenu qu'une seule évacuation sans nausées ni vomissements et sans coliques.

Il résulte de là que l'acide cathartique ne peut à lui seul représenter toute l'action purgative du séné. En effet, en admettant que le séné renferme la centième partie de son poids de cet acide, ce qui est certainement un maximum, 30 centigrammes correspondent à 30 grammes de feuilles et par suite répondent à 30 grammes de liquide extractif; or, nous avons vu que ce dernier exerce à cette dose une action beaucoup plus énergique.

VI.—*Acide chrysophanique.*

Nous venons de dire que la cathartine de Lassaigne et Feneulle n'était pas un principe défini, mais qu'elle devait être considérée comme un mélange de plusieurs corps dont l'un au moins était purgatif.

Sans chercher à définir ici exactement la nature de ce mélange, ce que l'un de nous se réserve le droit de faire ultérieurement, il nous a paru intéressant de rechercher à quelle partie de ce produit il fallait attribuer les propriétés purgatives de la cathartine. Nous y sommes parvenus très-simplement de la manière suivante :

La cathartine a été agitée fortement avec de l'éther privé d'alcool, et ce traitement a été répété un grand nombre de fois, car l'épuisement est difficile. La solution éthérée, fortement colorée en jaune, a été évaporée au bain-marie. Le résidu ayant été repris par l'alcool absolu, la solution filtrée a été évaporée en consistance d'extrait. Nous avons ainsi obtenu un produit contenant deux principes différents; l'un d'eux est une matière colorante et l'autre jouit de toutes les propriétés de l'acide encore assez mal défini désigné sous le nom d'acide chrysophanique. En effet, ce corps est presque insoluble dans l'eau, fort soluble au contraire dans l'alcool et dans l'éther; sa solution alcoolique, qui est jaunâtre et qui rougit le papier de tournesol, prend une belle couleur rouge sous l'influence des alcalis. Les sels ainsi formés sont très-solubles dans l'eau, ce qui permet d'en séparer l'acide organique au moyen de l'acide acétique. Ce produit, comme il vient d'être dit, a été transformé en pilules contenant chacune 10 centigrammes.

A la dose de 60 centigrammes, l'effet a été nul. En donnant un gramme, nous avons obtenu un effet purgatif marqué.

Quoi qu'il en soit, nous reconnaissons volontiers que l'action de l'acide chrysophanique du séné ne saurait être précisée d'après ces expériences, puisqu'il n'a pas été expérimenté à l'état de pureté. Nous nous proposons, dans un autre mémoire, d'opérer sur de l'acide chrysophanique pur retiré de la rhubarbe et non du séné, car celui-ci ne paraît en renfermer qu'une très-faible quantité, ce qui explique pourquoi la présence de

cet acide a été mise en doute par quelques expérimentateurs.

Il résulte de ce qui précède que le principe purgatif contenu dans la cathartine devait se retrouver dans la partie insoluble dans l'éther : c'est en effet ce qui a eu lieu. Débarrassée par l'éther de tout principe soluble dans ce véhicule, la cathartine a donné les résultats suivants :

Sur une jeune malade de quatorze ans, 2 grammes en potion ont amené du malaise, avec perte d'appétit, des nausées, quelques coliques et cinq évacuations. Dans un second cas, chez une jeune fille de douze ans et chez un jeune garçon du même âge, la même dose donna lieu à des phénomènes exactement semblables.

Conclusions. — Il résulte des faits que nous venons d exposer dans ce mémoire que le séné ne peut être rangé dans la série des plantes qui ne possèdent qu'un seul principe purgatif. C'est évidemment à cette circonstance qu'il faut rapporter et les difficultés qui ont été rencontrées jusqu'à ce jour dans l'analyse de ce corps et l'incertitude qui règne encore dans la science sur la nature de son principe actif.

Nous venons de faire voir d'une manière très-nette que l'un quelconque des principes constituants de la plante, considéré isolément, ne peut prétendre à représenter l'ensemble des principales propriétés de cette dernière ; en d'autres termes, si l'on met de côté l'acide chrysophanique qui n existe qu'en petite quantité, le séné renferme encore au moins deux principes purgatifs : l'un représenté par l'acide cathartique. l'autre contenu dans la préparation de Lassaigne et Feneulle, improprement appelée cathartine. Cette conclusion est très-nette, parce que la cathartine ne renferme pas trace d'acide cathartique, comme nous nous en sommes assurés.

Ajoutons aussi, comme conséquence générale de ce travail, que la meilleure préparation du séné est l'infusion avec ou sans la matière mucilagineuse, par exemple celle que nous avons étudiée sous le nom de liquide extractif, puisque seule elle renferme tous les principes purgatifs de la plante.

Emploi de l'osséine dans l'alimentation; par M. E. Frémy. (1re communication.)

Dans les circonstances actuelles, des devoirs importants et nombreux sont imposés à la chimie. Elle intervient dans les questions qui se rapportent à l'armement, en transformant les rails Bessemer en aciers destinés à nos chassepots et à nos mitrailleuses; elle retire le salpêtre des matériaux de démolition; elle fabrique des poudres brisantes pour les bombes et les torpilles; la chimie s'occupe aussi des subsistances; elle conserve celles qui peuvent s'altérer et recherche constamment si elle ne peut pas fournir à l'alimentation quelque principe utile, négligé jusqu'à présent.

En me plaçant à ce dernier point de vue, je viens conseiller de faire entrer, pour une certaine part, dans notre alimentation, l'*osséine* qui est la matière organique des os.

Je n'ai pas l'intention de revenir en ce moment sur la question relative aux propriétés nutritives de la gélatine.

Je crois cependant que cette discussion devra nécessairement être reprise, parce que, dans le rapport fait à l'Académie sur l'emploi de la gélatine comme aliment, on trouve certaines assertions que la chimie et la physiologie ne peuvent plus accepter aujourd'hui.

Le corps que je propose à l'alimentation actuelle n'est pas de la gélatine, mais de l'*osséine*. On sait que ces deux substances sont isomériques, comme l'amidon est isomère de la dextrine, mais qu'elles n'ont pas les mêmes propriétés.

La gélatine est un corps qui n'existe pas tout formé dans l'organisme; il est le produit d'une transformation chimique; il résulte de l'action de l'eau et de la chaleur sur le tissu osseux: la gélatine est, comme on le sait, complétement soluble dans l'eau, tandis que l'osséine est insoluble et véritablement organisée; c'est le tissu osseux qui a perdu ses éléments calcaires; on peut comparer l'osséine aux tendons, à la peau et même aux tissus fibrineux. Ces explications font comprendre la dif-

férence considérable qui, au point de vue de l'alimentation, peut exister entre la gélatine et l'osséine : dans l'acte digestif, une substance insoluble comme l'osséine doit se comporter autrement que la gélatine qui est soluble.

En proposant de faire entrer l'osséine dans l'alimentation, je dois, pour éviter toute méprise ou tout malentendu, m'expliquer catégoriquement sur le rôle que cette substance peut jouer, selon moi, dans la préparation des aliments.

Je suis loin de dire que l'osséine puisse tenir lieu de pain et de viande ; je sais qu'une substance employée seule ne peut jamais suffire longtemps à l'alimentation, et je regrette que l'on n'ait pas encore réfuté l'assertion suivante, que je trouve dans les conclusions du rapport fait à l'Académie, sur les propriétés nutritives de la gélatine : « Le gluten, tel qu'on l'extrait de la farine de froment ou de maïs, *suffit à lui seul* à une nutrition complète et prolongée. » Une nutritiou ne peut être complète et prolongée que par l'emploi des aliments complexes, comme le lait et le pain, qui présentent l'association convenable des éléments minéraux et organiques utiles à l'économie animale. Le gluten, c'est-à-dire la farine privée d'amidon, de corps gras, de substances solubles, n'est donc pas un aliment complet.

L'osséine, prise seule, ne peut pas être alimentaire pendant longtemps ; sous ce rapport, elle ne diffère pas de la fibrine, de la caséine et de l'albumine ; mais, en l'associant à d'autres corps qui complètent son action physiologique, j'affirme que l'osséine peut jouer dans l'alimentation le même rôle que les substances azotées qui forment la base de notre nourriture. Je crois donc que nous avons un grand intérêt à demander en ce moment à l'industrie l'extraction économique de l'osséine.

Cette préparation est rapide et ne présente aucune difficulté ; je l'ai rappelée dans le mémoire que j'ai publié, il y a déjà longtemps, sur la composition des os : c'est elle qui m'a permis de déterminer avec exactitude la quantité d'osséine qui se trouve dans les différents tissus osseux.

Pour obtenir industriellement l'osséine, il suffit de scier en lames minces les os une fois dégraissés et de les soumettre pendant quelque temps à l'action de l'acide chlorhydrique étendu

d'eau. Le résidu organique, après des lavages et une dessiccation, n'est autre que l'osséine; ce corps ainsi préparé peut se conserver indéfiniment. Quant aux eaux acides qui résultent de cette opération, elles ne sont pas sans valeur; en les saturant par de la chaux, elles laissent précipiter du phosphate de chaux que l'agriculture utilise aujourd'hui avec tant de profit.

Sachant que les fabricants de gélatine exécutent les opérations que je viens de décrire, lorsqu'ils veulent obtenir la gélatine alimentaire, je me suis mis en rapport avec un habile industriel, M. Bonneville, qui a bien voulu me donner toute l'osséine utile à mes essais. M. Bonneville est persuadé que les fabricants de gélatine pourraient fournir en peu de temps à la consommation de Paris des quantités considérables d'osséine et que le prix de cette substance serait beaucoup moins élevé que celui de la gélatine.

Les os provenant des abatages sont en ce moment presque complétement perdus; ils pourront donner environ 35 p. 100 d'osséine.

Cette communication serait évidemment incomplète, si je ne parlais pas des essais que j'ai entrepris, avec le concours empressé et intelligent de M. Balvay, dans le but de déterminer le mode d'emploi de l'osséine dans l'alimentation.

L'osséine retirée des os par l'action de l'acide chlorhydrique est dure, élastique et coriace; sous cette forme, elle n'est pas comestible; mais lorsqu'on la soumet à l'action de l'eau bouillante, elle se gonfle et se transforme en une substance molle; l'osséine une fois cuite, présente la plus grande analogie avec une foule de tissus fort recherchés dans l'alimentation.

Pour employer l'osséine comme aliment, il faut la laisser gonfler lentement dans de l'eau froide et la faire bouillir ensuite, pendant une heure environ, dans l'eau salée et aromatisée par les méthodes ordinaires. L'eau gélatineuse provenant de cette cuisson peut déjà être utilisée dans la préparation de certains aliments. Quant à l'osséine cuite dans les conditions que je viens d'indiquer, elle possède une saveur agréable et peut recevoir facilement tous les assaisonnements culinaires, comme je l'ai reconnu dans un repas auquel j'ai pris part.

En résumé, je n'hésite pas à déclarer que les os qui sont perdus en ce moment peuvent fournir à l'alimentation un tissu azoté abondant, nutritif et imputrescible : je demande donc que la fabrication industrielle de l'osséine alimentaire soit immédiatement entreprise.

Emploi de l'osséine dans l'alimentation; par M. E. Fremy (2e communication).

En venant pour la seconde fois appeler l'attention de l'Académie sur l'osséine dans l'alimentation, je veux d'abord remercier mes confrères de l'intérêt qu'ils ont pris à une question qui ne présente pas le caractère de celles qui sont discutées d'habitude devant eux.

Ils ont compris que dans les circonstances actuelles l'Académie ne pouvait pas rester indifférente à une proposition qui a pour but d'augmenter les ressources de l'alimentation publique.

L'adoption d'un aliment nouveau est toujours une chose grave et difficile : l'Académie n'a pas oublié qu'un de ses membres, M. d'Arcet, dans un but exclusivement philanthropique, a consacré trente années de sa vie à des essais d'alimentation par la gélatine : ses efforts sont restés stériles et la gélatine a été généralement repoussée; cependant cette substance, préparée avec soin et employée dans des conditions qu'il est facile de déterminer, est un aliment véritable qui peut rendre en ce moment de très-grands services.

Pour combattre les répugnances bien naturelles qu'inspire, dans l'alimentation, une substance extraite des os, il me paraît utile d'aller en quelque sorte au-devant des principales objections qui peuvent être faites à l'osséine et qui se traduisent dans les termes suivants :

Quelles sont les expériences prouvant que l'osséine est alimentaire?

Avant de conseiller l'emploi de l'osséine, il faudrait démontrer que cette substance n'est pas nuisible à l'organisme.

L'osséine présente la plus grande analogie avec la gélatine : or, des membres illustres de l'Académie ont consacré dix années à rechercher si la gélatine était nutritive, et la question n'est pas encore résolue ; la commission de l'Académie était évidemment défavorable à la gélatine, et l'on trouve même dans les expériences publiées par elle, des faits qui prouvent que l'alimentation, au moyen de la gélatine, a déterminé la mort d'un certain nombre d'animaux.

J'accepte toutes ces objections et je vais essayer d'y répondre.

On me demande des expériences qui démontrent que l'osséine n'est pas nuisible à l'organisme, et qu'elle est alimentaire : je réponds que ces essais sont presque inutiles aujourd'hui, parce qu'ils sont faits depuis longtemps et que les résultats ne peuvent pas être contestés : ils s'appliquent à l'alimentation des animaux et à celle de l'homme par l'osséine.

Je citerai d'abord les observations si importantes et trop oubliées de M. Edwards aîné et celles de la commission de la gélatine, qui prouvent que le parenchyme des pieds de mouton, qui n'est autre chose que l'osséine, peut nourrir des animaux sans répugnance pendant longtemps.

Je rappellerai, en outre, que l'osséine, lors même qu'elle est engagée dans le tissu osseux, est tellement assimilable par l'organisme, que des chiens qui mangent des os absorbent toute l'osséine qui s'y trouve et rejettent les sels calcaires entièrement débarrassés de substance organique.

Le pouvoir nutritif de l'osséine pour les animaux ne peut donc pas être mis en doute.

Quant à l'emploi de l osséine dans l'alimention de l'homme, il m'est facile de citer un certain nombre de faits qui prouvent que l'osséine peut être mangée sans inconvénient et qu'elle est réellement alimentaire.

Tout le monde connaît la réputation d'un mets préparé à Sainte-Ménehould, dans lequel la partie osseuse des pieds de cochon a été complétement attendrie par un acide ; l'osséine se trouve là en quantité considérable et dans le même état que celle que je propose à l'alimentation.

En outre les viandes blanches, la tête de veau, les pieds de

mouton, les tendons, etc., contiennent de très-grandes quantités de tissus osséiques : leurs propriétés alimentaires ne peuvent donc pas être contestées.

J'ajoute enfin que depuis ma communication du 31 octobre sur l'osséine, un grand nombre de personnes font entrer dans leur alimentation l'osséine extraite des os, et n'en éprouvent aucun inconvénient.

Ainsi, en m'appuyant sur tous ces faits, je crois pouvoir affirmer que l'osséine peut être acceptée sans crainte dans l'alimentation.

J'arrive actuellement aux objections qui portent sur la comparaison de l'osséine avec la gélatine.

L'osséine doit-elle être assimilée à la gélatine?

Les répugnances, selon moi injustes, qui frappent la gélatine au point de vue de l'alimentation, doivent-elles s'étendre à l'osséine?

Que l'Académie me permette d'abord de lui faire connaître très-nettement mon opinion sur les propriétés nutritives de la gélatine et sur les expériences d'alimentation faites avec cette substance.

En réservant la part du fait physiologique fondamental qui établit qu'un principe immédiat ne peut jamais à lui seul constituer un aliment complet, je considère la gélatine comme étant parfaitement nutritive et alimentaire lorsqu'on l'emploie dans une mesure convenable.

Dans quelle proportion cette substance peut-elle être introduite dans une alimentation? Sur ce point l'expérience ne s'est pas encore prononcée d'une manière bien nette; mais j'affirme qu'on peut la faire entrer avec avantage et en quantité très-notable dans le bouillon.

Je suis persuadé que tous les accidents qui se sont présentés dans les expériences d'alimentation par la gélatine doivent être attribués à l'oubli de conditions physiologiques essentielles : la gélatine avait été employée sans doute en trop grande quantité; son mélange avec d'autres corps n'était pas fait dans des proportions convenables; ou bien on n'avait pas tenu un compte suffisant des questions qui se rapportent à l'aromatisation de cette substance et qui jouent un si grand rôle dans le phéno-

mène de l'assimilation. Il est bien constaté en effet que l'aliment le plus apprécié devient souvent impropre à la nutrition, lorsqu'on en sépare les parties aromatiques.

Quant aux cas de mort déterminés par l'emploi alimentaire de la gélatine, on sait aujourd'hui que cette objection n'est pas sérieuse.

Un animal meurt d'inanition en présence de la gélatine; mais on constate le même fait pour la fibrine, l'albumine, les corps gras, le sucre, etc.

La gélatine s'est donc comportée dans les essais sur l'alimentation comme tous les autres principes immédiats qui font la base de notre nourriture : c'est leur mélange en proportions convenables qui peut seul produire un aliment complet.

Ainsi la gélatine est alimentaire : son pouvoir nutritif est-il aussi développé que celui de l'osséine? Je ne le pense pas.

La gélatine, substance soluble et désorganisée, convient principalement à la préparation du bouillon.

L'osséine est un corps insoluble et organisé; c'est un tissu véritable que l'on peut comparer aux tissus fibrineux qui constituent les muscles; c'est un aliment solide qui représente, même lorsqu'il est cuit, une quantité considérable de partie nutritive, tandis que la gélatine, en raison de ses propriétés collantes, ne peut être introduite dans l'organisme qu'en présence d'une forte proportion d'eau : la gélatine et l'osséine jouent donc dans la nutrition deux rôles physiologiques différents.

Ainsi l'alimentation peut tirer parti, sous deux formes, de la matière organique azotée qui existe en si grande quantité dans les os : soit à l'état de corps soluble, c'est-à-dire de gélatine; ou bien sous la forme de tissu organisé, qui est l'osséine.

J'aurais plusieurs considérations à présenter ici sur la prépation de la gélatine alimentaire et sur les améliorations qu'elle peut recevoir; j'y reviendrai plus tard : mon but spécial est d'examiner en ce moment les questions qui concernent l'osséine.

En partant d'un corps dur, coriace et sans saveur qui est engagé dans le tissu osseux, je veux montrer avec quelle facilité on le transforme en un aliment comestible et savoureux.

C'est presque une question de synthèse, appliquée à l'alimentation, que j'aborde ici; nous employons souvent l'analyse pour déterminer la composition de nos aliments; il s'agit, pour l'osséine, de donner à une substance insipide ce qui lui manque pour être comestible et alimentaire.

Par un ensemble de soins apportés dans la préparation, la cuisson et l'aromatisation de l'osséine, on peut faire entrer cette substance dans l'alimentation, en lui conservant cependant les qualités physiologiques d'un tissu organisé. J'examinerai rapidement ces différentes opérations.

Préparation. — Une osséine alimentaire doit être avant tout insipide.

Les os les plus divers peuvent être appliqués à la fabrication de l'osséine; mais pour la faire accepter comme aliment et vaincre certaines répugnances, il faut apporter les plus grands soins dans sa préparation.

Je crois donc que l'osséine alimentaire ne doit être produite qu'avec des os durs et blancs dont le dégraissage est facile; il est à redouter que des traces de graisse laissées dans un os spongieux ne donnent à l'osséine une saveur désagréable.

Lorsque l'osséine sort des bains acides, elle conserve, même après de nombreux lavages à l'eau, une odeur sensible; pour la rendre inodore, il faut la soumettre à l'action d'une substance alcaline; on peut employer dans ce but la chaux ou le carbonate de soude.

Je présente à l'Académie de l'osséine purifiée à la chaux par M. Bonneville, et de l'osséine lavée par le carbonate de soude, sortant de l'importante usine de Javel, dirigée par M. Thomas.

La pratique déterminera, au point de vue alimentaire, quel est le système de purification de l'osséine qui doit être préféré; dans les deux cas les tissus osséiques retiennent une certaine quantité des corps alcalins employés à leur purification.

Cuisson. — Les transformations que l'osséine éprouve par l'action de l'eau bouillante, m'ont rappelé certaines modifications que j'avais étudiées autrefois dans mon travail sur les gelées végétales.

J'ai démontré que dans l'organisation des végétaux il existe une substance insoluble que j'ai nommée *pectose*, qui, en se transformant isomériquement sous l'influence des différents réactifs, produit un grand nombre de matières gélatineuses.

Il en est de même dans l'organisation animale; l'osséine des animaux correspond, en quelque sorte, à la pectose des végétaux; elle peut, comme cette dernière, produire en se modifiant plusieurs corps gélatineux différents, que l'industrie confond, jusqu'à présent, sous le nom de *gélatine*.

Je ferai connaître dans un autre travail les réactions chimiques qui permettent de distinguer les unes des autres ces diverses gélatines; je me contente aujourd'hui de traiter la question au seul point de vue de l'alimentation.

La première action de l'eau bouillante sur l'osséine a pour effet de la gonfler et de changer le tissu coriace qui la constitue en une substance molle et friable : cette transformation exige environ une heure d'ébullition; arrivée à ce moment, l'osséine est cuite et comestible.

Toute action ultérieure de l'eau bouillante est, selon moi, nuisible, et tend à changer l'osséine en une masse gélatineuse qui, dans l'alimentation, ne présente plus les qualités du tissu osséique.

M. Terreil, qui veut bien m'aider dans ces recherches, a reconnu qu'en s'hydratant dans l'eau bouillante, 100 parties d'osséine sèche donnent environ 250 parties d'osséine cuite; ainsi le nouvel aliment, rendu comestible par la cuisson, contient 40 pour 100 de substance solide; l'osséine sèche laisse par l'incinération de 5 à 10 millièmes de cendres, formées principalement de phosphate de chaux : ce fait n'est pas à négliger relativement à l'alimentation, car le phosphate de chaux est, comme on le sait, un aliment minéral utile.

L'osséine une fois cuite éprouve de nouvelles modifications que la pratique doit connaître.

Avant de se transformer en gélatine, elle perd en partie sa texture organique et se change, comme je l'ai dit, en une sorte de gelée qui est encore insoluble dans l'eau.

Sous l'influence prolongée de l'eau bouillante, elle se dissout

et forme des substances dont les propriétes gélatineuses varient avec le temps de l'ébullition. Dans l'emploi alimentaire de l'osséine et dans sa cuisson, il faut donc se garder de confondre un tissu osséique avec un tissu fibrineux; ce dernier s'attendrit dans l'eau bouillante et ne se dissout pas, tandis que le tissu osséique s'altère rapidement dans l'eau chaude; il se gonfle d'abord, ensuite il se dégage et finit par se dissoudre entièrement. Quand on ne veut pas produire de gélatine et qu'on désire conserver au tissu son organisation, sa solidité et son insolubilité dans l'eau, qui sont pour moi les qualités principales du nouvel aliment, il faut se garder de le laisser longtemps dans l'eau bouillante.

Mais lorsque l'osséine est employée pour produire des gelées ou pour donner au bouillon un élément soluble et nutritif, il faut prolonger l'action de l'eau sur l'osséine jusqu'à ce que le tissu soit entièrement dissous; on obtient alors une gélatine de première qualité, parce qu'elle dérive d'une osséine préparée avec le plus grand soin et dont la pureté est constatée facilement par les caractères extérieurs.

Ainsi, en faisant varier le temps de la cuisson de l'osséine, on peut à volonté produire deux aliments différents; l'un est soluble dans l'eau, c'est la gélatine; l'autre est insoluble et organisé, c'est l'osséine cuite.

Aromatisation. — L'osséine cuite peut être employée immédiatement dans l'alimentation; mais il est mieux de la rendre savoureuse par l'aromatisation.

J'ai fait dans ce but des essais très-nombreux. Après avoir étudié sous toutes les formes l'action des principaux aromates culinaires et celle même de la fumée, je suis arrivé à la pratique que je vais recommander.

Elle consiste à laisser pendant trente-six heures environ l'osséine une fois cuite dans de l'eau froide fortement salée et aromatisée par les méthodes employées d'habitude dans les salaisons.

On obtient ainsi un aliment agréable qui peut être mangé froid ou chaud, que l'on peut faire chauffer dans la graisse, mélanger à des légumes ou à de la viande, et dont le prix ne

dépassera pas, je l'espère, 1 franc le kilogramme, tandis que la gélatine se vend de 4 à 5 francs (1).

Conclusions. — Les questions que j'ai traitées dans mes deux Communications sur l'osséine doivent recevoir, selon moi, une application immédiate et intéressent à un haut degré l'alimentation publique. Comme elles ont pour but non-seulement de préconiser l'osséine, mais aussi de réhabiliter un peu la gélatine, je demande à l'Académie la permission de résumer nettement mes propositions sur le mode d'emploi du tissu osseux :

1° Les os peuvent fournir une substance alimentaire sous deux formes différentes et qui correspondent à deux besoins de l'alimentation : ils donnent d'abord l'osséine, qui est un aliment organisé et solide et, en second lieu, la gélatine, qui est soluble et qui doit entrer principalement dans la composition du bouillon. Il est donc utile, dans les circonstances présentes, que ces deux corps soient produits immédiatement sur une grande échelle et livrés à la consommation; l'emploi de ces deux substances dans l'alimentation ne peut présenter aucun inconvénient, comme cela résulte des faits que j'ai soumis à l'appréciation de l'Académie. Je sais qu'il existe en ce moment à Paris une quantité considérable d'os et que l'abatage peut en produire de 20,000 à 30,000 kilogr. par jour.

---

(1) Un de nos confrères m'a demandé de faire connaître la nature et les proportions d'aromates qui sont utiles pour rendre l'osséine agréable au goût. Je comprends l'intérêt pratique de cette question; mais il est difficile d'y répondre, parce que l'aromatisation doit varier avec le goût des consommateurs : je dirai seulement que l'osséine, étant insipide, doit être aromatisée avec une forte proportion de sel, de poivre, de thym, de laurier, de muscade, etc.

L'eau d'aromatisation peut être vinaigrée, mais légèrement, parce que l'acide acétique se combine à l'osséine, la durcit et la rend coriace.

Pour éviter la transformation de l'osséine en gélatine et la production d'un liquide collant, il faut, autant que possible, dès que l'osséine est cuite et encore chaude, l'assaisonner et la manger rapidement sans la remettre sur le feu. On doit éviter l'emploi de jus acides qui développent toujours une saveur de colle.

Dans un moment où la viande manque pour aromatiser le bouillon, on peut employer l'osséine et la torréfier légèrement en présence de la graisse; on obtient ainsi une masse brune qui donne à l'eau une saveur assez agréable.

2° Pour ne pas compromettre l'utilisation alimentaire du tissu osseux, il est important que l'osséine et la gélatine ne soient préparées qu'avec des os épurés et dégraissés avec le plus grand soin.

3° L'osséine ne se comporte pas dans la cuisson comme les tissus fibrineux qui constituent la viande; elle se transforme en gélatine par l'action prolongée de l'eau bouillante et peut donc perdre facilement les avantages alimentaires des tissus. Pour faire entrer cette substance dans les habitudes de la consommation, il serait peut-être nécessaire de la livrer en ce moment toute cuite et aromatisée.

4° Quant à la gélatine, elle est encore sous le coup d'une prévention qu'il ne faut pas méconnaître.

On croit que la gélatine n'est pas nutritive et même qu'elle est dangereuse; ceux qui la font entrer dans nos aliments ne s'en servent qu'en cachette.

Il est important de combattre ces préjugés, parce que la gélatine, convenablement employée, doit nous rendre en ce moment de très-grands services.

Chacun peut reconnaître qu'on obtient un véritable liquide alimentaire très-économique en faisant dissoudre 10 grammes de gélatine dans un litre d'eau chaude salée et aromatisée par de l'extrait de viande ou de légumes, et dans laquelle on ajoute une petite quantité de graissé de bœuf. Mais il ne faut pas oublier que la gélatine mal préparée conserve toujours une saveur désagréable de colle forte (1).

Je crois donc que la gélatine destinée à l'alimentation ne doit être produite qu'avec de l'osséine aussi pure que possible, et que son aromatisation culinaire, trop négligée dans les expériences qui ont été faites jusqu'à présent, est une condition essentielle à son assimilation.

Telles sont les considérations que j'avais à présenter sur l'emploi du tissu osseux dans notre alimentation, qui permettra, je l'espère, de préparer dans les conditions les plus économiques du bouillon très-nutritif et un aliment azoté contenant 40 pour 100 de substance solide.

(1) Je dois citer une note très-intéressante que M. Riche vient de publier sur l'emploi de la gélatine dans la préparation du bouillon.

Je désire bien vivement que mes efforts, inspirés uniquement par l'intérêt public, ne soient pas paralysés par des répugnances exagérées.

En terminant, je veux adresser ici tous mes remercîments d'abord à M. le ministre de l'agriculture et du commerce, qui, par une mesure insérée aujourd'hui même au *Journal officiel*, assure une provision considérable d'os à la consommation de Paris, et ensuite à M. Demongeot, ingénieur des mines, qui a compris immédiatement toute l'importance de l'emploi alimentaire des os.

Sur l'analyse spectrale quantitative; par M. J. JANSSEN.

J'ai l'honneur de faire une première communication à l'Académie sur une branche nouvelle de la spectrologie; je veux parler de l'analyse spectrale *quantitative*.

Jusqu'ici, les méthodes optiques, dans leurs applications à la chimie, n'ont permis d'aborder que le côté qualitatif de l'analyse.

Pour une classe nombreuse de corps, le spectroscope a fourni de précieuses indications sur leur présence ou leur absence dans un composé donné, mais il était impossible d'obtenir, par son aide, des données certaines sur les proportions suivant lesquelles ces corps se trouvaient associés. En un mot, l'analyse spectrale est restée jusqu'ici essentiellement qualitative; le moment semble venu de lui faire faire un pas de plus, en lui permettant d'aborder les déterminations *quantitatives*.

Ce progrès semble d'autant plus désirable, que les méthodes chimiques de dosage sont insuffisantes dans bien des cas, notamment quand le corps à doser entre pour une proportion extrêmement faible dans le composé; ou bien encore, et c'est le cas pour le sodium, quand la substance ne donne que des dérivés d'une grande solubilité non susceptibles d'une séparation nette et rigoureuse.

Cette communication contient les résultats de mes premières études, et j'y expose le principe qui me paraît devoir servir de base à cette nouvelle branche de l'analyse. J'eusse désiré atten-

dre encore et avoir un travail plus achevé à offrir à l'Académie; mais tout récemment, M. Champion, chimiste distingué du laboratoire de M. Payen, me demanda à employer les nouveaux procédés à la recherche de la soude dans les végétaux. Il y avait là une application spéciale qui ne pouvait que faire progresser la question et montrer l'avenir dont elle était susceptible. Je communiquai donc mes résultats à M. Champion, persuadé qu'il aurait l'occasion de les perfectionner, et c'est ce qui est arrivé.

Je fais dès maintenant cette publication, afin de permettre à M. Champion d'exposer ses recherches dont les résultats sont déjà intéressants.

Avant d'aborder le principe de la méthode, je demanderai à reproduire ici une note publiée au congrès scientifique d'Exeter, en août 1869. Ce n'est pas encore l'analyse spectrale quantitative, mais c'est la solution d'une question qui m'y a conduit, et qui n'était pas résolue jusqu'ici, à savoir la recherche de la soude par le spectroscope.

Note sur une nouvelle méthode pour la recherche de la soude et des composés du sodium par l'analyse spectrale.

On sait que la recherche de la soude présente, en analyse spectrale, des difficultés très-grandes qui tiennent à ce que la raie du sodium se retrouve dans presque toutes les flammes, en raison de la présence presque constante du sel marin dans l'atmosphère.

Or, on peut lever facilement cette difficulté en employant, au lieu d'une flamme très-chaude et fort peu éclairante, comme celle de Bunsen, une flamme très-lumineuse comme celle d'un bec de gaz ordinaire dans la partie la plus brillante.

En effet, tandis qu'on aperçoit presque toujours la raie du sodium dans la partie bleue et transparente d'un bec de gaz, on ne la trouve plus dans la partie la plus lumineuse, à cause de l'abondance des rayons qui avoisinent la raie du sodium dans cette région.

Voici donc la manière d'opérer :

On dirigera le spectroscope sur la partie la plus brillante de la flamme, de manière à obtenir un spectre brillant et continu dans lequel la raie du sodium n'apparaisse pas sensiblement. On prendra un fil de platine qui aura été préalablement porté au rouge dans une flamme pendant quelques minutes, pour le débarrasser de toute poussière salée, et, avec ce fil, on portera une goutte de la solution à essayer dans la flamme du spectroscope. En cet instant, si la liqueur contient un composé du sodium réductible par la flamme, la raie D apparaîtra immédiatement. On peut rendre aussi peu ap-

parente qu'on voudra la raie du sodium en employant les parties les plus brillantes des flammes, ou même en plaçant entre le spectroscope et la flamme d'essai une ou deux flammes auxiliaires qui rendront la raie D encore moins perceptible. Dans ce dernier cas, il faudra employer du sel en assez grande quantité dans la flamme d'essai pour voir apparaitre la raie D dans le spectroscope. Si, au contraire, la liqueur ou le corps à essayer contient fort peu du composé sodé, on pourra employer une partie plus transparente de la flamme; dans tous les cas, il sera prudent de faire des expériences comparatives avec les fils de platine et de l'eau distillée, pour s'assurer que les raies qui apparaissent sont bien dues à la substance qu'on analyse.

Je continue ce sujet, et j'espère arriver à une analyse *quantitative* des substances à analyser. (*Report of the British association for the advancement of science*, 1869.)

On voit que l'esprit de ce procédé consiste à désensibiliser la flamme, de manière que le sodium accidentel ne puisse se manifester, et que la raie D apparaisse seulement si le corps contient normalement, et en quantité appréciable, la substance sodique.

Appliqué à l'étude de quelques végétaux, le procédé a révélé la présence de la soude dans plusieurs de ceux pour lesquels la question paraissait douteuse. Ces résultats seront donnés plus tard.

J'arrive maintenant à l'analyse quantitative.

L'emploi des flammes auxiliaires, dont il vient d'être parlé, donne déjà une première solution de la question.

Ces flammes doivent être très-lumineuses, et ne pas donner la raie D dans leur spectre; tel est le cas du gaz d'éclairage brûlant dans les becs ordinaires. On place les flammes auxiliaires entre la flamme d'essai et le spectroscope afin de noyer la lumière jaune du sodium dans une quantité plus ou moins grande de lumière ordinaire, ce qui permet d'atténuer, autant qu'on le veut, l'intensité relative de la raie D dans le spectre obtenu ou de ramener cette intensité à la même valeur relative, quelle que soit la richesse en soude de la liqueur essayée. Dès lors, si on fait des expériences avec des liqueurs sodiques titrées, et qu'on détermine pour chaque solution le nombre des flammes nécessaires pour ramener la raie D au même degré de visibilité (on peut choisir le moment où la raie D commence à se détacher sur le fond brillant du spectre), on obtien-

dra une relation qui permettra de prononcer sur la richesse d'une solution sodique proposée.

Tel est le premier procédé qui s'est offert à mon esprit, mais on peut en trouver un second dans la considération du temps que la substance solide emploie à se volatiliser. Si, en effet, on place successivement dans une flamme des fils de platine trempés dans des solutions sodiques diversement riches, on constate que non-seulement l'abondance de la lumière jaune augmente avec la richesse de la solution, mais en outre que le temps pendant lequel cette lumière jaune persiste, dans la flamme, croît aussi dans les mêmes circonstances. On cherche ensuite expérimentalement la relation qui existe entre le temps qu'une solution donnée exige pour être entièrement volatilisée et sa richesse en substance sodique.

Ces deux procédés sont purement expérimentaux. Je compte les étudier d'une manière plus approfondie afin de les rendre susceptibles d'une application précise. Mais déjà, il est possible de dégager de ce qui précède les bases générales de la nouvelle analyse. Ces bases me paraissent ressortir des considérations suivantes :

Reprenons l'exemple choisi d'un sel de soude porté dans une flamme à base d'hydrogène.

Le spectroscope indique d'une manière incontestable que c'est le sodium incandescent qui, dans cette circonstance, produit la lumière jaune communiquée à la flamme, lumière qui, par l'action du prisme, fournit presque exclusivement les deux composantes de la raie Fraunhoférienne D. Le sel de soude a donc été décomposé, et ses éléments dissociés. Le métal mis en liberté et porté à l'incandescence rayonne sa lumière caractéristique, et, trouvant ensuite de l'oxygène dans le milieu ambiant, il doit s'y combiner et se répandre dans l'atmosphère à l'état de composé sodique. L'existence du sodium libre a été temporaire, mais incontestable; toutes les molécules métalliques ont été successivement et pendant un certain temps mises en liberté.

Or, pendant la période de cette mise en liberté, si l'on admet (ce qui peut être très-sensiblement réalisé dans une expérience bien conduite) que ces molécules passent par les mêmes

phases d'incandescence et fournissent la même quantité de lumière, il en résultera que la quantité totale de lumière sodique émise par la flamme depuis le moment où le sel commence à se décomposer jusqu'à celui de son extinction, sera proportionnelle au nombre des molécules de sodium contenues dans le sel, et toute méthode qui fera connaître cette quantité totale, cette intégrale de force lumineuse, conduira à la détermination du poids de métal qui l'aura produite. C'est ainsi que la connaissance d'une quantité déterminée de matière peut être ramenée à des mesures photométriques.

Je n'ai pas besoin d'ajouter que ces considérations s'appliquent sans modification à tous les corps donnant dans les flammes une émission lumineuse spécifique, tels que le lithium, le thallium, etc. Si le corps était libre et porté directement dans le foyer, comme ce serait le cas pour un métal placé dans l'arc électrique, le principe serait encore applicable, pourvu que la substance se volatilisât régulièrement, en sorte que toutes ses particules prissent successivement une part égale à l'émission lumineuse.

Je me réserve de développer ce sujet et d'exposer plus tard les méthodes expérimentales qui me paraissent donner les meilleures applications des principes exposés.

Disposition nouvelle des piles voltaïques; application à la pile de Bunsen; par M. J. C. D'ALMEIDA.

I. La disposition des piles voltaïques que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie offre les avantages suivants : 1° soixante éléments sont mis en activité en moins de temps qu'il n'en faut d'ordinaire pour en monter un seul; ils sont démontés avec la même rapidité; 2° une économie considérable des liquides excitateurs se trouve réalisée; 3° la pile est transportable sans danger ni de rupture des vases, ni de déversement des liquides, quels que soient les cahots qui surviennent.

II. Voici seize éléments de Bunsen réunis dans une même caisse séparée en seize compartiments par des cloisons de gutta-percha : ces seize éléments peuvent être remplis simultané-

ment de la solution d'acide sulfurique. A cet effet, le fond de chacun d'eux est mis en communication avec un tube qui, se recourbant deux fois, monte verticalement le long des parois extérieures de la caisse et se termine un peu au-dessus du niveau où doit venir le liquide de l'élément. Ces seize tubes sont ensuite réunis en un seul tuyau, qui est destiné à introduire ou à enlever la solution acide quand on veut monter ou démonter la pile.

Pour réaliser ces deux effets inverses, le flacon tubulé, que M. H. Sainte-Claire Deville emploie si ingénieusement dans divers appareils de chimie, a été mis en usage. Par un tube de caoutchouc, sa tubulure latérale inférieure est maintenue en communication constante avec le tuyau dont nous venons de parler. Si l'on élève le flacon plein de la dissolution acide, le remplissage des compartiments se fait de lui-même; et, pour peu que l'on ait eu soin de mesurer une fois pour toutes la quantité de liquide, on n'a qu'à poser le flacon sur le couvercle de la pile; il ne reste plus à s'occuper de rien. Monter la pile se réduit donc à un travail de quelques secondes.

Pour vider les vases, c'est-à-dire pour démonter la même pile, on descend le flacon après l'avoir penché vivement pour remplir avec le liquide en excès (qui se trouve dans le flacon au-dessous de la tubulure) le tube de caoutchouc primitivement vide, et l'opération est terminée.

Les vases poreux s'emplissent et se vident au moyen du même système. Par un tube conique creux, qui traverse leur fond, ces vases sont solidement fixés à l'extrémité de tubes semblables aux précédents.

Un vase brisé par accident se remplace aisément par un des vases de rechange dont on a fait provision.

Le caoutchouc, quoique altérable par l'acide nitrique, peut cependant résister de quinze jours à trois semaines.

III. Il importe de remarquer que la pile, dès qu'elle est montée, se trouve dans les conditions d'une pile de Bunsen. Les éléments sont complétement séparés les uns des autres. Le liquide d'un compartiment ne communique en aucun point avec le liquide des autres compartiments. Cette disposition se distingue en cela de quelques autres qui sont analogues en

apparence. Dans ces derniers, une communication constante persiste entre les solutions acides des éléments successifs; une perte est alors déterminée par les courants dérivés qui circulent dans les solutions; cette perte peut s'élever assez haut : dans une pile de ce genre, je l'ai trouvée égale à 0,25 de l'intensité. Il en est autrement de l'arrangement que nous proposons, les seize éléments contenus dans la caisse valent exactement le même nombre d'éléments ordinaires; je l'ai vérifié par expérience.

IV. La pile a été rendue transportable, avons-nous dit, et capable de supporter des chocs violents. Voici comment on y est parvenu. En premier lieu, les matières qui la composent ont été autant que possible choisies parmi les moins fragiles qui soient à notre disposition : les caisses, les tubes, les flacons, sont en gutta-percha. En second lieu, toutes les pièces qui composent un élément ont été fixées exactement dans les positions qu'elles doivent occuper. Les cylindres de zinc entrent assez juste dans les compartiments; les charbons sont retenus invariablement dans les vases poreux par des bouchons. Enfin le déversement accidentel des liquides a été rendu impossible par la fermeture des vases poreux et par celle de la caisse. Une occlusion parfaite de celle-ci est obtenue par un couvercle : elle est assurée au moyen d'un tube creux de caoutchouc qui s'étend sans solution de continuité sur le pourtour creusé du bord supérieur de la caisse, et que le couvercle écrase incomplétement. Je dois la connaissance de ce mode de fermeture si simple et si parfait à M. L. Samson, qui s'occupe avec grand succès de travaux de galvanoplastie. Du reste, quelque excellent que soit le procédé d'occlusion, il vaudra toujours mieux conserver la pile démontée pendant le transport, puisqu'elle peut être promptement mise en activité.

V. Dans les laboratoires, ces fermetures sont inutiles. La cuve, les tubes, les flacons, seront d'ailleurs fabriqués en grès, en porcelaine ou en verre. La pile deviendra fort peu coûteuse. En outre, une économie notable des liquides excitateurs sera réalisée; car dans le cours d'une série d'opérations, l'appareil pourra être démonté pendant les intervalles, souvent assez longs, qui séparent deux expériences. L'altération des

liquides sera, grâce à cette disposition, en rapport rigoureux avec les effets produits. Il ne deviendra plus nécessaire de renouveler les liquides aussi souvent qu'on le fait maintenant.

Il est bien évident que la disposition que nous venons de décrire s'applique à toute espèce de pile : pile de Daniell, de Grove, de Smee ou autres.

Hippophagie; graisses, huiles alimentaires et substances gélatineuses des tissus et des os du bœuf et du cheval;

Par M. PAYEN.

L'hippophagie, en honneur chez plusieurs nations dans les anciens temps, s'est propagée parmi différents peuples jusqu'à nos jours; appliquée avec un remarquable succès par le grand chirurgien militaire Larrey, de l'Institut, elle a été vivement recommandée dans les écrits et les conférences publiques de notre ancien confrère Isidore Geoffroy. M. Decroix, vétérinaire habile, a repris cette œuvre avec un zèle, une activité et une persévérance qu'on ne saurait trop louer, et notre confrère M. de Quatrefages, au nom de la société protectrice des animaux, lui a donné son puissant concours. Déjà cette utile pratique avait permis d'accroître, dans une certaine mesure, nos ressources en une substance nutritive saine et réparatrice : elle commençait à être favorablement accueillie en France au moment même où l'investissement de la capitale devait bientôt, sous la pression d'une nécessité suprême, dissiper à la fois les préjugés et les répugnances à son égard.

Dès lors aussi les propriétés utiles de cette chair salubre, de toutes parts remises en lumière, furent également admises sans conteste par l'universalité de la nombreuse population parisienne accrue (1).

---

(1) L'usage de la chair de cheval avait été prôné sans succès en Angleterre durant la campagne de Crimée, alors que le manque de viande fraîche imposait de si fâcheuses privations à l'armée britannique, tandis que les soldats français mirent largement à profit cette fortifiante alimentation. (*The horse as a food for man*, by Bicknell.)

Maintes occasions s'étant offertes d'apprécier les produits comestibles de l'abatage des chevaux, les observateurs se sont accordés pour reconnaître les faits suivants.

Parmi les animaux de cette espèce, les juments offrent la chair musculaire la meilleure; viennent ensuite les chevaux hongres, s'ils ne sont pas trop âgés ou trop amaigris; les produits obtenus des chevaux entiers occupent, dans cette application, le dernier rang.

D'après les expériences de personnes très-compétentes, notamment de MM. Dailly, Magne et Reynal, les chevaux abattus en bon état donnent un rendement en viande nette supérieur à celui des bœufs, suivant le rapport de 65 ou 60 à 60 ou 55 p. 100.

Enfin, suivant les essais et applications en grand dirigés par M. Lesens, chef des salaisons de la marine, la viande de cheval se prête, à l'égal de celle du bœuf, à la meilleure méthode de salaison, tandis que, sous l'action du sel marin, la chair du mouton cède une telle quantité de liquide, qu'elle devient fibreuse et peu sapide.

De mon côté, espérant faire profiter la science de quelques observations nouvelles, il m'a semblé qu'il serait intéressant de comparer entre elles les substances que l'on pourrait extraire économiquement des os du bœuf et du cheval, et plus particulièrement les graisses contenues dans les cavités des différentes parties du squelette de chacun de ces animaux.

L'intérêt que peuvent offrir en ce moment quelques-uns de ces produits, surtout au point de vue de l'alimentation publique, m'a décidé à faire connaître les premiers résultats de mes expériences avant que celles-ci fussent terminées.

Un fait assez remarquable s'est rencontré dans l'examen comparatif des substances grasses contenues : 1° dans les tissus adipeux entre les muscles; 2° dans les portions tubulaires des os longs; 3° dans les extrémités renflées des mêmes os jusqu'à une certaine distance des articulations. Les matières grasses extraites de chacune de ces trois parties offraient des points de fusion différents chez le même animal, plus différents encore entre les deux espèces précitées. Quelques faits suffiront pour démontrer les caractères particuliers qui appartiennent aux

substances grasses des trois origines, et qui dépendent sans doute des relations entre l'oléine et les matières grasses neutres solides isolément à la température ordinaire.

Les matières grasses extraites des différentes parties du bœuf ont présenté les points de fusion suivants :

Extraites des tissus adipeux entre les muscles. . .	35 à 37 et 40
» de la moelle d'un os long.	45 à 46
» du bout spongieux du même os.	» 32,5

Cette dernière avait été obtenue suivant la méthode usuelle précédemment indiquée (1). On a coupé transversalement le bout renflé de l'os en tranches peu épaisses, comprenant toute la zone externe compacte et la partie interne spongieuse. Ces tranches, soumises à l'action de l'eau bouillante, ont laissé sortir de leurs cavités multiples la graisse liquéfiée que l'on a soigneusement recueillie épuree par le repos en maintenant sa liquidité par une température suffisante.

Des deux parties de l'os, on a obtenu les produits suivants :

Tranches du bout renflé après traitement par l'eau bouillante et dessiccation.	62,09
Graisse extraite.	28,75
Eau.	9,15
	100,00

L'os tubulaire, dans sa portion médiane exempte des parties spongieuses et ne renfermant que de la moelle, a donné :

Os cylindrique compacte.	77,96
Matière grasse.	18,95
Cellules azotées et matières étrangères.	3,09
	100,00

La substance grasse (2), d'un goût si agréable lorsque, dans

(1) *Compte rendu* d'octobre 1870, p. 367.

(2) Dès les premières années de ce siècle, on a commencé à extraire à Paris, la graisse des os par l'eau bouillante en vue de la fabrication des savons de suif; le résidu osseux fut appliqué à la préparation en grand du sel ammoniac, puis du *noir animal;* celui-ci destiné au raffinage du sucre, et plus tard (1811) à l'extraction du sucre de betteraves.

L'application industrielle de l'eau bouillante à l'extraction des matières

les os frais du bœuf, elle se trouve, quoique rendue fluide par la température de 100 degrés, retenue dans les cellules du tissu de la moelle; ayant été conservée dans cette expérience plusieurs jours à froid dans l'os tubulaire, exhalait une odeur de suif immédiatement après avoir été extraite à l'aide de l'eau bouillante.

Les graisses du cheval, obtenues par les mêmes moyens, ont présenté des caractères tout différents.

La substance extraite des tissus adipeux, consistante à + 15 degrés. était fusible à + 16 à 18 degrés; son odeur, à peine sensible, était plutôt agréable, rappelant, d'après l'un de nos confrères doué du sens le plus délicat, un léger arome de la pomme.

La matière huileuse que l'on obtient des extrémités renflées, intérieurement spongieuses [du tibia et du cubitus (1)], exempte de toute odeur sensible, ou plutôt, douée d'un très-léger arome analogue à celui de la précédente, resta fluide à zéro et même jusqu'à 7 degrés au-dessous, et cependant, lorsque sa température fut maintenue durant quelques heures à 7 degrés au-dessus de zéro, elle se prit en une masse translucide dans un tube ayant 1°,5 de diamètre, et sans traces apparentes de cristallisation, elle semblait conserver, dans cet état, à la fois sa propriété lubrifiante et une très-légère faculté adhésive capable sans doute de maintenir un utile contact entre elle et les parties frottantes; il serait intéressant de constater ses effets pour adoucir les frottements dans les mouvements d'horlogerie et d'autres mécanismes de précision. Sa prise légère en une masse translucide fit place à une liquidité et une transparence

graisses des *os gras* donne un produit moyen de 6 à 7 p. 100, tandis que le traitement par le sulfure de carbone, procédé dû à M. Deiss, permet d'obtenir 10 à 11 p. 100 des mêmes os.

(1) Depuis l'époque (il y a plus d'un mois) où la première communication de ces résultats fut faite à la Société centrale d'agriculture, la substance huileuse extraite du tissu spongieux des bouts renflés des tibias et cubitus a présenté la plus grande analogie, si ce n'est une identité complète, avec l'huile primitivement extraite de la tête de ces os; il serait digne d'intérêt de rechercher si la proportion spongieuse contenue dans une partie du corps cylindroïde des mêmes os longs contiendrait une huile semblable.

complète dès qu'on éleva de 1 ½ à 2 degrés sa température = 8 ½ à 9 degrés.

Obtenue constamment ainsi d'organismes bien déterminés, elle serait sans doute exempte des variations que l'on remarque dans des produits analogues désignés sous le nom d'*huile de pied de bœuf*.

Ainsi que les deux autres, d'ailleurs, ses propriétés organoleptiques agréables lui assignent un rôle très-utile dans les préparations alimentaires.

La substance extraite du tissu médullaire contenu dans les mêmes os longs a présenté des propriétés intermédiaires entre les deux précédentes au point de vue de la fusibilité; sensiblement consistante à + 15 degrés, elle s'est liquéfiée à + 17°,5 (1).

Ces trois substances sont évidemment, en effet, susceptibles d'être associées en diverses proportions avec les graisses de bœuf et de mouton, extraites à l'état frais, afin de modifier favorablement à volonté leur consistance et d'améliorer très-notablement leurs propriétés organoleptiques (2).

A tous les points de vue, il serait intéressant de rechercher quelles influences pourraient exercer sur les propriétés des substances grasses précitées certaines particularités relatives aux races, à la nourriture et à l'état de santé, de maigreur ou d'embonpoint des animaux, avant de les dépecer pour ces expériences; les résultats seraient alors plus nettement comparables et leur signification plus précise.

On pourrait savoir alors s'il n'y a rien d'exceptionnel dans les faits ci-dessus exposés montrant entre les degrés de fusion de la graisse des tissus adipeux interposés dans les muscles ou sous la peau, et celle qui est contenue dans les os du bœuf,

---

(1) Dans les os longs du cheval, la partie spongieuse se prolonge fort avant dans l'intérieur de l'os tubulaire, ne laissant que peu de développement à la moelle libre.

(2) Une note très-intéressante adressée dans la dernière séance par M. Riche démontre que dès aujourd'hui les substances grasses et huileuses extraites des os entrent largement dans l'alimentation publique, seules ou associées aux graisses obtenues des tissus adipeux des animaux des espèces bovine et ovine.

des différences comprises entre 35, 40, 46 et 32 degrés centésimaux, et, relativement au cheval, de 16 à 18 et 8 à 10 degrés.

Enfin si l'on peut admettre d'une manière très-générale que les substances grasses ou huileuses extraites des différents tissus du cheval offrent des propriétés organoleptiques bien supérieures à celles des corps gras obtenus du bœuf au point de vue de l'alimentation; tout nous porte à croire que les applications utiles de ces substances s'étendront bien au delà des circonstances qui les auront fait naître.

En ce qui touche le parenchyme des os de cheval, il est facile, contrairement à ce qu'on en avait dit, de l'extraire sous un état convenable pour l'alimentation; il devient alors très-souple, tremblotant, translucide, tel que je le présente préparé depuis trois semaines, et conservé sans altération sous les conditions indiquées dans une Note lue le 11 novembre au Conseil d'hygiène et de salubrité de la Seine.

En vue de l'extraction économique de ce tissu azoté, dans cet état particulier où les tendons et la peau convenablement désagrégés sans être dissous sont susceptibles de contribuer à la nourriture de l'homme, il convient, de même que pour les os des bœufs et des moutons, d'y consacrer les os minces ou offrant une grande surface à l'action de l'acide (1), réservant pour le travail de la tabletterie les os compactes et d'une épaisseur suffisante.

Ces indications, de même que toutes celles qui précèdent, ont été justifiées depuis lors par le succès des applications en grand.

Sur les moyens d'utiliser, au profit de l'alimentation, la matière grasse et le tissu organique azoté des os;

Note présentée au conseil d'hygiène et de salubrité du département de la Seine; par M. PAYEN.

Dans les circonstances difficiles supportées avec une mâle résolution par les habitants de Paris, toutes les questions rela-

(1) *Compte rendu* du 31 octobre, page 567.

tives aux moyens de ménager ou d'accroître nos ressources alimentaires excitent un vif intérêt. Et celles même de ces ressources qui, dans des temps plus calmes, pourraient être négligees sans grand dommage pour la chose publique, sont aujourd'hui recherchées avec une patriotique ardeur.

Au nombre des substances nutritives qu'il importerait d'extraire avec soin et d'utiliser le mieux possible, nous croyons devoir signaler l'excellente graisse alimentaire contenue dans les cavités tubulaires et dans les parties renflées et intérieurement spongieuses des os.

Chacun se fera facilement une juste idée des qualités alibiles de cette substance extraite des os frais et directement applicable à la plupart des opérations culinaires, si l'on se rappelle qu'elle est comparable à la substance grasse si délicate que contiennent les cellules adipeuses des os tubulaires, dits *à la moelle*. mis dans le pot-au-feu.

La première condition à remplir pour obtenir la matière grasse des os, consiste à traiter ceux-ci dans leur état frais, soit qu'on les place sous la viande dans la marmite, afin d'utiliser une partie de la graisse qui vient surnager le bouillon, soit que l'on traite directement de la manière suivante les os laissés chez le boucher.

On peut, sans peine, ménager les portions tubulaires cylindroïdes des gros os épais des jambes de bœuf en excisant à la scie les deux bouts renflés, afin de réserver comme os de travail ayant plus de valeur, le corps tubulaire; ce dernier plongé pendant quelques minutes dans l'eau bouillante d'une chaudière, laisse sortir, lorsqu'on le secoue, la moelle par l'une des deux issues ouvertes; les portions renflées et spongieuses peuvent être facilement, ensuite, divisées à la hache sur un billot en trois ou quatre fragments, afin d'ouvrir dans cette masse spongieuse de nombreuses issues à la matière grasse.

On divise de même, en tranches, toutes les autres parties renflées des os contenant de semblables masses spongieuses, notamment près des articulations.

Il peut être avantageux de ménager les larges et épaisses parties planes des omoplates et des grandes côtes de bœuf qui sont utilisées pour le travail des tabletiers, ce qui n'empêche pas

d'entamer à la hache les bords renflés et le gros bout de ces o recélant, dans leurs cavités, de la graisse que l'on fait sortir dans l'eau bouillante avant de livrer à l'industrie ces os de travail.

Toutes les tranches et les fragments d'os spongieux ainsi obtenus, jetés dans l'eau bouillante de la même chaudière et remués de temps à autre, laissent monter à la superficie de l'eau la substance grasse liquéfiée par la chaleur et graduellement sortie de toutes les cavités osseuses; on l'enlève à l'aide d'une large cuiller plate pour la verser au travers d'un tamis dans un petit baquet, d'où l'on soutire, par un fosset de fonds, l'eau précipitée sous la graisse. Celle-ci peut être mise en pots et employée dans toutes les opérations culinaires; elle remplace le beurre plus avantageusement que la plupart des autres graisses, car elle est exempte de l'odeur dite *de suint* qu'exhale généralement la graisse des tissus adipeux du bœuf, lorsqu'elle n'a pas été épurée suivant la méthode de M. Dordron, et bien plus encore celle qui provient des tissus adipeux du mouton, cette dernière présentant, en outre, une odeur sensible d'acide hircique (*acide gras volatil rappelant l'odeur du bouc*).

On extrait plus facilement encore, par les mêmes procédés, la graisse de toutes les cavités et masses spongieuses des os de cheval, en brisant au marteau ou tranchant à la hache ces os bien plus faciles à récolter chez les débitants de la viande en question, car les acheteurs y abandonnent en général ces os dépouillés des muscles charnus.

L'huile comestible ainsi obtenue a plus de valeur commerciale, aujourd'hui, que les produits correspondants du bœuf et du mouton, car elle se prête mieux à toutes les préparations culinaires; enfin, de même que la matière huileuse des tissus adipeux du cheval, l'huile plus fluide extraite des os du même animal (1) peut améliorer, en s'y incorporant, les graisses co-

(1) Cette huile extraite des bouts spongieux des tibias, reste fluide à 5° au-dessous de la glace fondante. La matière grasse, extraite des tissus adipeux entre les muscles du cheval, conserve à la température de + 10 une consistance graisseuse et dépose une matière grasse épaisse. Les matières grasses des os et des tissus adipeux du bœuf ne se fondent qu'à + 32, 35 et 37.

mestibles de bœuf et de mouton préparées en vue d'être substituées au beurre dans la plupart des préparations alimentaires.

Quant à la substance organique azotée, parenchyme ou *osséine* que contiennent les os, on peut dire, à l'appui des importantes considérations présentées par MM. Chevreul, Dumas et Frémy (1), afin de recommander l'usage de ce tissu organique dans l'alimentation, qu'il ne serait pas nécessaire de diviser en lames minces les os compactes et épais. Le plus grand nombre des os d'une valeur bien moindre provenant de l'abatage des animaux des espèces bovine et ovine, se trouvent tout naturellement dans de bien meilleures conditions pour être, avec économie, facilement attaqués par l'acide chlorhydrique étendu de quatre volumes d'eau, qui met en dissolution les matières minérales (*phosphates de chaux et de magnésie*, *carbonate de chaux*, *etc.*, *etc.*) laissant à nu le tissu organique alimentaire, désigné sous le nom d'*os amollis* dans les usines où l'on prépare cette sorte de parenchyme en vue de la fabrication de la gélatine.

Tels sont les divers os minces, plus ou moins irréguliers ou poreux, des têtes de bœuf ou de mouton, les os très-minces des omoplates de mouton, toutes les côtes minces préalablement concassées et soumises à l'ébullition dans l'eau pour extraire la matière grasse de leurs parties internes spongieuses, la portion élargie des côtes de bœuf, après qu'on en a obtenu mécaniquement les petits cercles, dits *moules à boutons*, les os plats, ainsi troués, sont désignés communément sous le nom de *dentelle*, tels sont encore les os minces cylindroïdes formant les tibias de mouton. Parfois on peut aussi extraire la substance organique des os spongieux qui, préalablement tranchés ou concassés, ont d'abord cédé à l'eau bouillante la plus grande partie de la matière grasse que renferment leurs cavités multiples. Tous ces os, en raison de leur faible épaisseur ou de leur structure spongieuse, offrant une grande surface à l'action de l'acide, rendent très-facile la dissolution des matières minérales et la mise en liberté du tissu organique.

---

(1) V. le *Compte rendu de l'Academie des sciences*, p. 560 à 569 (1870).

On peut ranger dans la même catégorie les os, dits *cornillons*, contenus dans l'intérieur des cornes. Ces os, bien que volumineux, offrent, relativement à leur masse, une surface très-grande à l'action de l'acide, en raison du nombre considérable de pores et de canalicules qui traversent leurs épaisses parois.

Malgré leur structure spongieuse, ces derniers os, extraits de l'intérieur des cornes, ne contiennent pas de tissus adipeux ni de matière grasse extractible; on peut donc les soumettre directement à l'action de l'acide.

Quant à l'état du tissu organique des os, le plus convenable, afin qu'il puisse concourir pour sa part à la nourriture de l'homme, comme les tendons et le tissu cutané, c'est sans doute lorsque ces substances gélatinigènes suffisamment assouplies par la cuisson dans l'eau, ne sont pas entièrement désagrégées ou dissoutes et qu'on les associe à d'autres aliments complémentaires plus sapides (1).

C'est, en effet, ainsi que j'ai pu le constater expérimentalement, dans l'état où il est organisé, que le tissu organique des os peut subir l'action normale désagrégeante du suc gastrique de l'estomac. C'est là sans doute un indice du rôle utile que peuvent accomplir les substances organisées gélatinigènes, puisqu'elles sont aptes à recevoir l'action préparatoire du principe actif sur les substances azotées alimentaires. On se rappelle d'ailleurs que l'un de nos habiles physiologistes, Edwards aîné, a donné la démonstration expérimentale de l'effet utile que peut produire la gélatine associée à 1 ou 2 centièmes de bouillon dans la nutrition de l'homme et des animaux.

On pourrait sans doute utiliser aussi, au profit de la nourriture de l'homme, les tissus de chondrine qui terminent les portions planes des omoplates et des côtes, en les ajoutant au parenchyme des os, et introduisant ainsi une certaine variété de composition et de propriétés généralement favorables à l'alimentation.

Il restait sur cette question un doute à éclaircir relativemen aux os de chevaux dont quelques personnes avaient dit qu'

(1) *Des substances alimentaires*, 4e édit., p. 82.

n'était possible d'extraire ni osséine, ni gélatine, tandis que d'autres personnes assuraient qu'entre les os de bœufs et les os de chevaux il n'existait aucune différence à cet égard.

Voici les résultats curieux des recherches en vue de résoudre ce problème : tous les os de chevaux (des têtes, vertèbres, côtes, omoplates, jambes, pieds, etc.), traités avec les soins convenables par l'acide chlorhydrique étendu, puis soumis à des lavages complets, ont laissé à nu le tissu organique souple, dit *osséine*, gardant les formes des os ainsi traités. Mais ce tissu humide, extrait de quelques-uns des os du cheval, découpé en lames minces et mis dans quatre fois son poids d'eau maintenue à l'ébullition, s'est gonflé, puis rapidement dissous. Le liquide refroidi ne s'est pas pris en gelée. Le tissu organique des os de bœuf, traité comparativement dans des conditions semblables, a donné de la gélatine qui, par le refroidissement s'est prise en gelée consistante. On n'a pu obtenir un résultat analogue avec les os de cheval qu'en traitant l'osséine humide par trois fois son poids d'eau à l'ébullition jusqu'à dissolution complète.

Nous venons de voir comment on avait pu facilement obtenir l'osséine de cheval, mais il semblait impossible de l'utiliser pour la préparation de la gélatine ou d'une autre substance comestible.

Il m'est venu à la pensée d'essayer de modérer tellement l'action de l'eau bouillante sur cette osséine particulière, qu'en arrêtant au moment opportun la réaction, on parviendrait peut-être à gonfler la substance organique sans la dissoudre, du moins pour la plus grande partie, et de façon à diminuer sa consistance, au point seulement ou elle serait devenue comestible.

Pour atteindre ce but, il m'a paru utile, en outre, de diviser le tissu organique en bandelettes étroites, de volume sensiblement égal, afin que, dans le même temps, l'effet fût à peu près le même sur chacune d'elles. A l'aide de ces précautions, il est devenu facile de faire gonfler la substance, de façon à la rendre translucide par l'eau absorbée, tout en diminuant sa consistance au point convenable. Dans cet état, elle paraît

aussi bien préparée que peut l'être l'osséine de bœuf pour la destination alimentaire.

Conclusions. — Des faits exposés ci-dessus on peut tirer les conclusions suivantes :

1° La graisse extraite des os de bœuf à l'état frais peut entrer avec avantage dans les opérations et préparations culinaires;

2° L'huile obtenue des os de cheval (1) offre, au même point de vue, de plus grands avantages encore ;

3° Ces deux matières grasses peuvent l'une et l'autre être unies aux graisses extraites des tissus adipeux des bœufs et des moutons, en améliorant d'une manière notable leurs qualités alimentaires;

4° Le tissu organique des os de bœuf et de mouton peut entrer pour sa part dans les rations nutritives comme dans la préparation de la gélatine et des gelées;

5° Enfin, le tissu organique des os du cheval offre, sous ce dernier rapport, de notables différences : peu propre à la préparation de la gélatine et des gelées comestibles, il peut être gonflé par l'eau à l'aide de précautions spéciales; devenu en cet état très-souple et translucide, il pourrait entrer dans plusieurs préparations culinaires utiles, pour leur part à l'alimentation.

Appareil destiné aux mesures des pouvoirs rotatoires, par M. A. Cornu.

En perfectionnant une disposition due à M. Jelett, professeur à Dublin, je suis parvenu à construire un appareil très-simple, propre à mesurer les rotations du plan de polarisation avec une grande approximation (2 ou 3 minutes d'angle).

L'appareil se compose d'un polariseur spécial et d'un analy-

---

(1) Cette huile est plus fluide que la graisse huileuse des tissus adipeux du cheval, de même la graisse d'os du bœuf fusible à + 32,5 est moins consistante que la graisse des tissus adipeux du même animal, celle-ci étant fusible de + 35 à 37°.

seur Nicol fixé sur l'alidade d'un limbe gradué, entre lesquels on place les substances (tubes à liquides, cristaux, etc.) possédant un pouvoir rotatoire.

On emploie une lumière monochromatique intense formée par la flamme d'un *brûleur de Bunsen* et d'une petite corbeille de fil de platine contenant un fragment de sel marin fondu : le brûleur doit donner une température aussi élevée que possible; pour cela on y adapte un double courant d'air, ou plus simplement on règle une très-forte admission d'air de façon à ce que la flamme devienne bruyante et qu'à sa base le cône bleu d'oxyde de carbone soit le plus court possible.

Le polariseur est un prisme de Nicol scié en deux longitudinalement suivant le plan des petites diagonales et recollé après que chacune des faces de sciage ont été usées d'un angle de deux degrés et demi.

On obtient ainsi un double prisme de Nicol dont les sections principales sont à 5 degrés l'une de l'autre. C'est ce qu'on vérifie aisément en éclairant l'appareil avec la lumière monochromatique et en faisant tourner l'analyseur : l'extinction des deux moitiés du polariseur n'a pas lieu en même temps; mais il existe une position intermédiaire (celle pour laquelle la section principale de l'analyseur est perpendiculaire au plan bissecteur des deux sections principales du polariseur), pour laquelle les deux moitiés présentent des intensités égales : c'est cette position qu'on détermine avec une grande précision.

Voici le détail d'une observation faite sur une dissolution sucrée contenant 20gr,855 de sucre pour 200 grammes d'eau distillée. La densité du liquide était 1,0378 : la température durant les opérations était d'environ 22 degrés.

1° *Détermination du zéro des déviations.* — On amène les deux images à être également intenses en tournant l'alidade de l'analyseur : le dernier donnait directement les dixièmes de degré, on estimait les centièmes. Cinq lectures consécutives ont donné :

0°,26 0°,20 0°,24 0°,26 0°,26

On tourne l'analyseur d'environ 180 degrés et l'on recherche

l'égalité des deux images; retranchant 180 degrés à toutes les lectures, on a obtenu :

0°,39 0°,29 0°,39 0°,41 0°,31

(Cette opération est nécessaire pour éliminer certaines erreurs dues à l'excentricité de la graduation du limbe et surtout à un défaut de symétrie inévitable dans l'ajustement du Nicol analyseur.)

On prend la moyenne des dix lectures, ce qui se fait simplement en additionnant les dix nombres précédents et reculant la virgule d'un rang vers la gauche : on trouve 0°,301.

2° *Détermination de l'angle de rotation.* — On ajoute entre l'analyseur et le polariseur un tube de 20 centimètres de longueur, contenant la solution sucrée, et l'on répète les mêmes opérations : les deux séries de lectures ont donné une moyenne de 12°,987 vers la droite, ce qui correspondait, pour l'angle de rotation, à 12°,987—0°,301 = 12°,686.

Pour vérifier cette valeur on a répété les mêmes mesures avec un tube moitié de longueur, rempli de la même solution; on a obtenu 6°,532 : d'après les observations précédentes, on aurait dû trouver 6°,492; l'erreur est de 0°,039.

En multipliant cette fraction par 60 pour la transformer en *minutes*, on obtient 2',34, c'est-à-dire 2 minutes et un tiers.

Ce résultat montre l'ordre des erreurs à craindre.

L'appareil présenté à la Société chimique a été construit par M. Duboscq, qui a surmonté avec beaucoup d'habileté les difficultés assez grandes que présente la taille du prisme polariseur.

Une disposition semblable a donné d'excellents résultats entre les mains de M. Riban, au laboratoire de chimie du Collége de France.

L'appareil de M. Cornu paraît devoir remplacer celui de Biot (extinction maximum de l'image), même avec l'emploi de la plaque à deux rotations ou celui de la teinte sensible. L'œil juge beaucoup mieux l'égalité de deux lumières de faible intensité que l'égalité de deux teintes. Il me paraît également préférable à l'appareil de Wild, fondé sur la disparition des

franges de Savart : la persistance des impressions sur la rétine rend les observations très-difficiles. L'œil se fatigue en regardant ces stries et continue à les voir lors même qu'elles ont disparu.

Galvanomètre vertical à fléau;

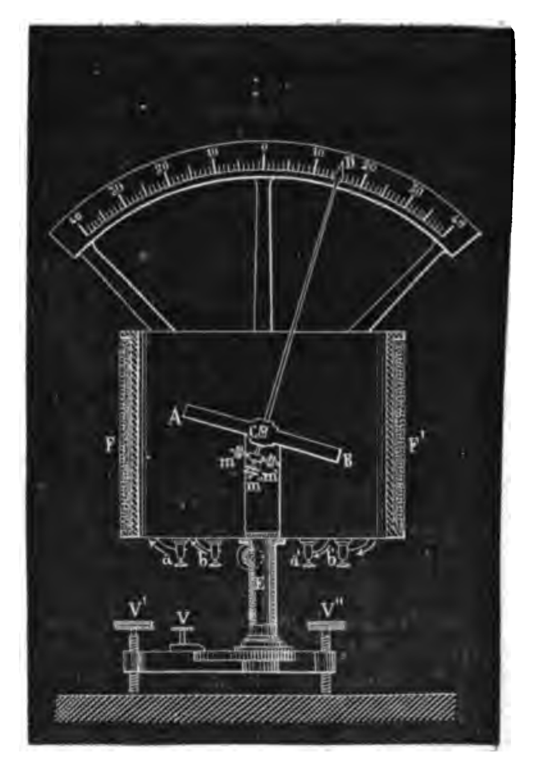
Par M. Bourbouze, préparateur du cours de physique à l'école supérieure de pharmacie de Paris.

Lorsque, dans les cours publics, on veut rendre visible à un auditoire tout entier la production de courants électriques, on fait usage de l'une ou l'autre des deux méthodes suivantes : ou bien on emploie un très-grand galvanomètre vertical dont les indications peuvent être vues de loin, ou bien on projette sur un écran l'image très-agrandie d'un galvanomètre ordinaire. Ce dernier procédé, qui est seul capable de montrer les courants très faibles pour lesquels les grands galvanomètres sont insensibles, est absolument interdit à tous les établissements qui ne disposent pas de grandes ressources expérimentales.

Je me suis proposé, en construisant l'appareil que je vais décrire, de rendre sensibles pour tout un amphithéâtre les manifestations, même les plus faibles, des courants, sans faire appel à l'emploi si dispendieux des projections. Voici la description de cet appareil, représenté dans la figure ci-contre :

L'organe essentiel est un fléau de balance AB en acier aimanté, dont l'horizontalité peut toujours être rigoureusement obtenue à l'aide de petits contre-poids. On fait varier à volonté la sensibilité du fléau, comme dans les balances de précision, en élevant ou en abaissant son centre de gravité, à l'aide des masses m, m', et du bouton de vis m''. Il porte en son milieu une longue aiguille verticale CD, qui vient indiquer sur un cadran divisé les moindres oscillations.

Le fléau est placé à l'intérieur d'une large bobine plate FF'. Cette disposition permet d'obtenir une action continue dans toute l'amplitude de la déviation. Cela posé, et l'aiguille verticale étant très-exactement au zéro, on reconnaît que des courants électriques, même très-faibles, passant dans le fil de la



bobine, suffisent pour imprimer au fléau des mouvements considérables et cependant très-doux. On aura une idée de la sensibilité de cet instrument quand j'aurai dit qu'il accuse par une très-grande déviation le courant produit dans la pile thermo-électrique par l'approche de la main, c'est-à-dire qu'il se prête à l'exécution de toutes les expériences de cours, même les plus délicates.

Souvent on détériore les galvanomètres ordinaires en faisant passer par inadvertance un courant un peu fort dans le fil : les pôles sont détruits ou renversés. Dans mon appareil, cet accident n'a aucune gravité. Il suffit, pour le réparer, de frotter le fléau avec un petit électro-aimant qui rétablit les pôles dans leur situation primitive.

Pour disposer l'instrument, il n'est pas nécessaire que le

plan vertical, passant par le barreau, se confonde avec le méridien magnétique; il suffit que la partie de ce plan qui contient le pôle austral du fléau fasse avec la partie australe de l'aiguille de déclinaison un angle plus petit que 90 degrés. On peut, en retournant au besoin le barreau sur son support, satisfaire à cette condition, pour toutes les orientations du cadran.

En résumé, le galvanomètre à fléau que je viens de décrire me paraît répondre à un besoin de l'enseignement, puisque seul jusqu'ici il allie une dimension qui le rend visible de loin à une sensibilité qui permet de l'employer dans les expériences les plus délicates.

Nouvelle matière explosible (1); par M. Dittmar.

M. Dittmar, lieutenant de l'artillerie prussienne, a inventé une matière explosible qu'il désigne sous le nom de *dualine*. Cette nouvelle poudre préconisée surtout pour les mines n'est autre chose qu'un mélange de cellulose, de nitrocellulose, de nitro-mannite, d'amidon nitré, de nitroglycérine, mélange à composition variable suivant les effets à obtenir. Cette poudre s'obtient de diverses manières. On prend de la sciure de bois, on la mélange avec de la glycérine et on traite le tout par un mélange d'acides nitrique et sulfurique. Ce produit est on le voit surtout formé de nitrocellulose et de nitroglycérine mélangées de toutes les matières que renferment la sciure et de dérivés nitrés de ces matières. La poudre ainsi obtenue présente les plus grandes analogies avec une matière explosible étudiée par un autre officier d'artillerie prussien, M. Schultze, et que des essais faits à la poudrerie du Bouchet, en 1863 et 1864, ont fait rejeter comme brisante par l'artillerie française.

Dans d'autres cas M. Dittmar compose sa poudre en mélangeant la sciure de bois avec du salpêtre et de la nitroglycérine. Autrement dit il additionne de nitroglycérine un

(1) *Dingler's polytechnisches journal*, t. CXCVI, p. 89.

mélange très-employé dans les mines en Bavière sous le nom de haloxyline.

Il est vraisemblable que les compositions précédentes donnent de bons résultats mécaniques pour l'exploitation des carrières et des mines, mais il semble que leur emploi ne doit pas être dépourvu de dangers; les matières avec lesquelles on peut mélanger la nitroglycérine sans que le mélange détone facilement par le choc sont assez peu nombreuses.

E. J.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur quelques propriétés du fer précipité par courant galvanique; Par M. Lenz.

Le fer que M. Lenz a étudié avait été précipité au moyen de courants faibles, d'une solution de sulfate ferreux mélangée de sulfate de magnésie; on neutralisait cette solution en y ajoutant du carbonate de magnésie.

Ce fer présente une structure grenue très-fine, non cristalline, même vue au microscope; sa teinte est d'un gris clair; sa dureté est telle qu'il est à peine attaqué par la lime; elle est d'environ 5,5, c'est-à-dire supérieure à celle de l'apatite, inférieure à celle du feldspath. Malgré sa dureté, ce fer est très-fragile, et des lames minces se laissent broyer entre les doigts.

En faisant déposer le fer sur une plaque de cuivre daguerrotypique polie, la courbe est d'abord très-unie et d'un aspect velouté; mais peu à peu, à mesure que l'épaisseur de la couche augmente, on y observe la formation de bulles et de cavités. En même temps la plaque se courbe ou du moins présente une tendance à se courber.

Le fer galvanique étant recuit perd de sa densité, qui revient au chiffre 4,5; il devient en même temps extrêmement ductile, au point qu'on peut le plier et le replier, même sous des angles très-vifs, sans qu'il casse; sa couleur (lorsqu'on le

recuit s'opère dans une atmosphère privée d'oxygène) se modifie également et ressemble presque à celle du platine ouvré. Il devient aussi bien plus oxydable et rouille très-rapidement au contact de l'eau ou de l'air humide.

Au point de vue de la force électro motrice, le fer galvanique non recuit est beaucoup plus rapproché du cuivre que le même fer après le recuit. Ces différences ont fait soupçonner à M. Lenz que le fer précipité galvaniquement pourrait bien contenir du gaz et l'expérience a confirmé cette supposition. L'analyse faite d'après la méthode de M. Bunsen, a donné les résultats suivants pour 100 volumes de gaz :

Hydrogène	53,4
Azote	15,5
Oxyde de carbone	15,1
Acide carbonique	12,7
Vapeur d'eau	3,3

L'épaisseur de la couche de fer galvanique était de 8 millimètres dans cette expérience.

On voit que l'hydrogène est le gaz le plus constant et de beaucoup le plus abondant.

Le volume des gaz absorbés varie considérablement ; l'absorption a surtout lieu dans les premières couches. L'auteur a pu constater jusqu'à cent quatre-vingt-cinq fois le volume du fer.

En chauffant, les gaz commencent à se dégager déjà au-dessus de 100 degrés ; c'est alors l'hydrogène qui se dégage en premier lieu ; mais on n'expulse à cette température qu'environ 10 pour 100 du volume total des gaz ; au rouge naissant, il s'en dégage environ 66 pour 100 ; mais, pour les dernières portions, elles ne peuvent être déplacées qu'à des températures très-élevées, vers 1,000 degrés centigrades environ.

Le fer galvanique recuit s'oxyde dans l'eau, en décomposant celle-ci ; mais l'hydrogène, au lieu de se dégager, est absorbé, sinon en totalité, du moins en partie.

D'après M. Lenz des phénomènes semblables ont lieu pour le cuivre réduit par courants galvaniques.

(*Moniteur scientifique.*)

Sur le condurango; par M. Bouchardat.

Le condurango présente les caractères suivants : partie ligneuse deux ou trois fois grosse comme le pouce, contournée comme une *liane*. La partie corticale est grise extérieurement, blanc-jaunâtre intérieurement. L'odeur est aromatique, spéciale, faible; la saveur est amère. Le ligneux paraît constitué par de longues fibres blanches; l'odeur et la saveur sont moins prononcées que dans l'écorce. Les semences de cette liane seraient, à ce qu'il paraît, toxiques et se rapprocheraient des poisons tétaniques.

Les autorités médicales de l'Équateur assurent que le condurango leur a rendu de réels services, administré à l'intérieur sous forme de décoction dans les cas de cancers ulcérés et d'ulcères syphilitiques. On pourra contrôler ces assertions, car le gouvernement de l'Équateur en a fait envoyer une notable quantité pour être mise à la disposition des médecins français.

(*Répertoire de pharmacie.*)

Sur l'inefficacité des jeunes cantharides; par M. Neutwich.

Les jeunes cantharides, d'après M. Neutwich, ne jouiraient pas de la propriété épispastique; les insectes de taille moyenne en sembleraient également dépourvus. Ce ne sont que les cantharides complétement adultes qui font lever la cloche à la surface de la peau. La cantharidine ne se développerait, d'après ce savant, qu'après l'accomplissement de l'acte reproducteur. Il est donc nécessaire, quand on achète ces coléoptères, de ne choisir que des individus ayant atteint toute leur croissance.

De l'influence de la lumière solaire sur les huiles de pétrole; Par M. Grotowsky.

Des expériences récentes faites par M. Grotowsky ont démontré que, lorsque les huiles de pétrole sont exposées, dans certaines conditions, à la lumière solaire, elles absorbent une certaine quantité d'oxygène de l'air et le convertissent en ozone,

phénomène déjà observé pour quelques autres hydrocarbures par MM. Schoenbein, Kuhlmann et Phipson.

D'après M. Grotowsky, il ne se forme aucune combinaison chimique entre l'huile et l'ozone; ce dernier reste en liberté, et oxyde fortement tout ce qui est soumis à son contact.

L'odeur des huiles est complétement modifiée lorsqu'elles contiennent de l'ozone; l'auteur établit qu'elles ne peuvent être brûlées que difficilement et qu'elles attaquent rapidement le bouchon du récipient qui les renferme, lorsque ce bouchon est en liége. Si ce récipient est en verre, la couleur de ce verre exerce une grande influence sur l'absorption de l'oxygène. Ainsi, dans du verre blanc, les huiles décolorées, exposées à la lumière du soleil, deviennent jaunes, se chargent fortement d'ozone, augmentent de densité et brûlent avec une grande difficulté; les pétroles d'Amérique sont surtout dans ce cas. Il est donc essentiel de les mettre dans des récipients métalliques, et, au cas où ces huiles sont renfermées dans du verre, il faut, autant que possible, les tenir à l'abri de la lumière solaire.

Sirop d'iodure de potassium et de fer; Par M. LAHACHE.

Iodure de potassium.	20 grammes.
Iodure de fer en solution au 1/2.	15 —
Eau de fleurs d'oranger.	30 —
Sirop simple très-concentré.	1 litre.

On fait dissoudre l'iodure de potassium dans l'eau de fleurs d'oranger, on ajoute l'autre solution et l'on mélange avec le sirop.

Mellite de racine de ratanhia; Par M. LAHACHE.

Racine de Ratanhia.	300 grammes.
Eau.	1000 —

On fait une décoction, on passe et on ajoute :

Miel blanc.	800 grammes.

On concentre pour obtenir 12 à 1,300 grammes de mellite. Employé à la dose de 30 grammes dans 200 grammes de gargarisme astringent.

Sur le coton imbibé de glycérine pour les pansements; Par M. Gubler.

M. le professeur Gubler a mis sous les yeux de l'Académie de médecine quelques échantillons de ouate qu'il a préparés en l'imbibant d'une certaine quantité de glycérine, et à laquelle il a donné ainsi la propriété d'être perméable à tous les liquides médicamenteux ou autres, sans lui faire rien perdre de sa souplesse et de sa légèreté. Dans ces conditions, il lui semble que le coton pourrait utilement être substitué à la charpie en cas de pénurie de celle-ci. M. le docteur Delaborde a déjà employé avec avantage ce mode de pansement. Pour préparer cette ouate, il suffit de verser quelques gouttes de glycérine sur des carrés de cette matière, et d'exprimer ensuite ces derniers aussi fortement que possible.

Sur le dosage de l'acide acétique et de la crème de tartre dans le vin; par M. Kissel.

Dans les recherches relatives à l'analyse des vins, l'auteur, après avoir vérifié, dans des cas extrêmement variés, la méthode de dosage de la crème de tartre indiquée par MM. Berthelot et Fleurieu, et constaté son exactitude, a essayé les procédés indiqués pour le dosage de l'acide acétique libre. M. Kissel a reconnu que le procédé indiqué par M. Nessler est inexact. Ce mode de détermination consiste à doser l'acidité du vin par les méthodes acidimétriques ordinaires, puis à volatiliser avec les précautions ordinaires l'acide acétique libre et à doser de nouveau l'acidité du liquide. Par différence, on peut calculer le poids de l'acide acétique qui a disparu. M. Kissel n'a jamais pu retrouver ainsi dans un vin la quantité d'acide acétique qu'il y avait introduit préalablement. Il préfère opérer comme l'a indiqué M. Frésénius, c'est-à-dire distiller le vin avec une petite quantité d'acide phosphorique et doser directement l'acide dans le liquide distillé.

De l'action différente qu'exercent sur les matières organiques, l'acide phénique, le chlorure de chaux et le permanganate de potasse.

L'acide phénique n'est pas, à vrai dire, un désinfectant; c'est plutôt un puissant antiseptique; son action directe consiste à faire périr les divers ferments animés, microphytes et microzoaires. Il prévient ainsi ou arrête subitement les fermentations dites alcooliques, acides, putrides, et prévient, même à faibles doses, le développement des mucédinées et des divers champignons microscopiques. Il s'oppose ainsi à la production et au dégagement de certains gaz infects, tels, par exemple, que l'hydrogène sulfuré; mais lorsque ceux-ci sont formés, il ne les décompose pas; la vapeur s'y mêle, et leurs odeurs peuvent s'ajouter sans se détruire.

La désinfection due à son contact, dans une foule d'occasions, résulte de ce qu'il empêche ou arrête la fermentation des matières putrescibles en tuant les ferments animés, agents de ces fermentations.

Il en est tout autrement des réactions du chlore et des hypochlorites : ceux-ci transforment certains produits infects de la putréfaction, l'hydrogène sulfuré, par exemple, en produits inodores; c'est alors une désinfection directe. Mais après cette réaction, la fermentation putride de la matière organique azotée peut se développer de nouveau. Le chlore et les hypochlorites, s'ils sont employés en excès, peuvent decomposer les matières organiques en les brûlant à l'état humide et dans l'eau. C'est ainsi que l'amidon et la cellulose sont transformés en eau et acide carbonique. Ils détruisent les substances colorantes végétales. L'acide phénique ne produit aucune décomposition de cette nature. Il n'exerce même pas d'action sur la couleur bleue du tournesol, tant son acidité est faible.

Le permanganate de potasse, qui est employé fort souvent, et a donné d'excellents résultats dans le traitement des plaies infectantes, agit comme un oxydant énergique. Il peut détruire instantanément ou brûler diverses substances altérables, humides ou contenues dans l'eau. Par sa réaction même, il se réduit en un composé à peu près inerte d'ailleurs dans les produits

du commerce ; sa composition est généralement variable. Il ne présente donc pas la composition constante ni la longue persistance d'action que l'on trouve dans l'acide phénique.

Le permanganate de potasse présente sur l'acide phénique l'avantage de n'avoir pas d'odeur. C'est du reste aux médecins à assigner à ces divers agents antiseptiques ou désinfectants leur valeur réelle, et à déterminer les circonstances favorables à leurs applications.

L'acide phénique que l'on trouve aujourd'hui n'a plus une odeur aussi désagréable. On rencontre actuellement dans le commerce cet acide sous deux formes principales, complétement débarrassé des matières goudronneuses qui le souillaient naguère, parfaitement incolore et n'exhalant qu'une faible odeur par sa volatisation : 1° A l'état cristallisé, blanc diaphane, un peu plus pesant que l'eau, il n'entre en ébullition qu'à la température de 187 degrés, et cependant il émet lentement des vapeurs et l'odeur qui le caractérise à toutes les températures de l'air des habitations, exerçant ainsi son action antiseptique à distance et au travers des tissus. Sa solubilité dans l'eau, s'élevant jusqu'à 6 pour 100, permet d'en graduer très-facilement les doses. 2° A l'état liquide également incolore, désigné sous le nom d'acide phénique ou d'acide crésylique : c'est un mélange des deux acides phénique et crésylique A la tempétature ordinaire, il est cristallisable lorsqu'on abaisse la température à 10 degrés au-dessous de zéro. Il n'entre en ébullition qu'à une température un peu plus élevée que l'acide phénique ; toutefois, ce liquide répand, à toutes les températures ordinaires de l'air atmosphérique, des vapeurs également pénétrantes et douées de l'odeur caractéristique. Il est à peu près moitié moins soluble dans l'eau. Sa propriété antiseptique est sensiblement la même que celle de l'acide phénique, et son mode d'action est semblable sur les ferments, les végétaux rudimentaires et les animalcules.

M. Lemaire, qui a fait de nombreuses observations sur les effets de l'acide phénique, a démontré que ce corps, plus ou moins étendu, arrête ou prévient les fermentations dues à des êtres organisés, tandis qu'il n'entrave pas les réactions spéciales des principes actifs, tels que la diastase, la synaptase, la pectase,

la pepsine ou gastérase, principes actifs que plusieurs savants considèrent comme des ferments.

M. Samson a essayé avec quelque succès l'emploi de l'acide phénique contre le charbon des bêtes à corne, et M. le docteur Chauffard s'en est servi avec succès pour combattre diverses maladies contagieuses, notamment dans le traitement de la variole confluente.

Pommade contre la mentagre; par M. THOMPSON.

Deutochlorure de mercure.	0gr,40
Axonge.	30 00

Faites dissoudre le deutochlorure de mercure dans une petite quantité d'eau, et incorporez le à l'axonge.

Après avoir fait tomber les croûtes de la mentagre à l'aide de cataplasmes et de fomentations chaudes, on applique, soir et matin, une petite quantité de la pommade mercurielle.

L'agitation est souvent indispensable pour arriver à une guérison définitive.

Vin ioduré; par M. BOINET.

Iodure de potassium.	5 gr.
Vin blanc.	500

Faites dissoudre.

Une cuillerée à bouche, trois fois par jour, dans les affections scrofuleuses, syphilitiques, les dermatoses chroniques, etc.

Caustique au sulfate de zinc; par M. HENRY THOMPSON.

Sulfate de zinc desséché.	15 gr.
Acide sulfurique.	Q. S.

Le sulfate de zinc, qu'on a desséché pour le priver de son eau de cristallisation, est délayé avec de l'acide sulfurique concentré, de manière à produire une pâte ayant à peu près la consistance d'une gelée, qu'on applique à l'aide d'une spatule ou d'un tube de verre. On recouvre les parties voisines de la tumeur qu'il s'agit de détruire avec une pommade ferme destinée à limiter l'action du caustique. (*Union médicale.*) T. G.

Récolte du mastic à Chio;

Par M. J. Léon Soubeiran.

Le mastic découle du *Pistacia lentiscus* (térébinthacées), qui croît surtout au sud de l'île de Chio, vers le cap Mastic, qui prend son nom de cette résine, et qui est situé à environ une heure de la ville de Chio. Elle exsude, au dire des Chiotes, non-seulement d'incisions artificielles, mais aussi spontanément des rameaux, et s'y fige en gouttes liquides qui, sous le nom de δακρα (larmes), sont recueillies à part et constituent la sorte la plus estimée. Mais la moyenne partie de la résine provient d'incisions verticales et très-rapprochées pratiquées, vers le milieu du mois de juin, avec un couteau sur toute la circonférence du tronc, depuis la racine jusqu'aux rameaux; peu d'heures après l'opération, il sort de ces incisions une matière résineuse, transparente. aromatique, qui ne tarde pas à se concréter : quinze à vingt jours plus tard, on recueille cette résine dans de petits paniers doublés de papier blanc ou de tissu de coton propre. On avait pris soin, avant memo cette époque, de daller le sol au-dessous des boutiques pour empêcher que la résine, qui découle abondamment, ne soit pas souillée par la terre; si ce mélange a eu lieu, on a soin de bien le nettoyer au moment de la récolte. La production de la résine, dont la récolte est faite par les femmes et les enfants, dure deux mois environ et est évaluée à environ 8 à 10 livres par arbre bien développé.

Le mastic, exsudé naturellement. se distingue en deux sortes : le καδιστο, qui vaut, année moyenne, 100 piastres turques l'oque de 1200 grammes, et le φλισκαρι, qui a à peu près la même valeur. Celui qui dégoutte des incisions et est ramassé sur le sol est le πήττα, qui vaut 80 piastres l'oque; celui qui est mélangé de terre. la plus mauvaise qualité, est le φλῦδα, qui ne vaut que 40 à 60 piastres.

La production annuelle est d'environ 2 millions de drachmes et est attribuée par les Chiotes à l'intervention de saint Isidore, martyrisé dans leur île au IIIe siècle; c'est des gouttes du sang de ce martyr qu'est né, disent-ils, l'arbre à mastic.

Le mastic, sur la récolte duquel on doit de précieux renseignements au professeur Orphanidès, est employé, comme on sait, en Orient pour fortifier les gencives et parfumer l'haleine: peu employé aujourd'hui en médecine, il l'est surtout, dans les arts, à préparer des vernis.

On emploie aussi à Chio le *Pistacia terebenthus*, en faisant des incisions plus ou moins profondes sur les troncs des plus gros arbres, pour obtenir une térébenthine qui a joui d'une grande renommée. (Dr Beguin, *Histoire médicale de la campagne de la frégate* la Thémis, 1868-70; *Archives de médecine navale*, t. XIII, p. 354, 1870.)

Huile d'œufs en Russie. — On fait depuis quelque temps grand usage, dans le sud de la Russie, d'une huile qu'on considère comme jouissant de puissantes propriétés curatives, et qu'on retire du jaune des œufs. Ceux-ci sont d'abord durcis à l'eau bouillante, puis on en sépare les jaunes, que l'on cuit jusqu'à ce que la masse soit sur le point de prendre feu, car alors l'huile tend à se séparer et peut être extraite. Chaque jaune d'œuf fournit environ deux tasses à thé d'huile. (*Food Journal; Journal of the Society of Arts*, 3 février 1871.)

Culture du Cinchona dans le Kangra. — En 1864, M. le major Nassau Lees, officier distingué de l'armée du Bengale, commença, malgré les difficultés qui se présentaient à lui et les dépenses considérables qu'entraînait une telle tentative, dans une localité du Kangra, qui lui parut considérable, la culture sur une petite échelle du *Cinchona*. Les résultats qu'il a obtenus ont été assez satisfaisants pour que son exemple ait été suivi, et aujourd'hui quatre plantations de *Cinchona* ont été faites sur divers points du district. L'écorce, recueillie sur les branches d'arbres, âgés seulement de deux ans à deux ans et demi, a fourni à l'analyse une proportion très-notable d'alcaloïdes, au point qu'on s'inquiète, dès ce moment, des moyens d'organiser, dans le voisinage des plantations, les appareils nécessaires pour opérer l'extraction des alcaloïdes (Major Parke, *Journal of the Society of Arts*, 3 février 1871.) J. L. S.

De l'influence du café et du cacao sur l'alimentation;
Par M. Rabuteau.

Dans une note adressée à l'Académie le 12 septembre dernier, après avoir rappelé les effets du café et de la caféine sur la nutrition, j'ai fait connaître les premiers résultats d'une expérience que je faisais en ce moment sur l'alimentation par le cacao et le café. Cette expérience étant terminée depuis quelque temps, je vais la citer brièvement en entier.

J'ai pris deux chiens de taille ordinaire, aussi identiques qu'il m'a été possible de les trouver. A l'un d'eux, j'ai donné chaque jour, pour toute nourriture, 20 grammes de pain, 10 grammes de beurre frais et 10 grammes de sucre ; à l'autre, 20 grammes de cacao, 10 grammes de sucre et une infusion de 20 grammes de bon café torréfié. Cette dernière ration contenait en poids moins de matières solides que la précédente. Le premier chien a maigri rapidement ; il a été bientôt réduit à un état d'exténuation extrême, et j'ai pu observer sur lui tous les effets de l'alimentation insuffisante, effets si bien signalés par Chossat. Enfin cet animal a succombé au bout de vingt-neuf jours du régime auquel je l'avais soumis.

Le second chien, celui qui était soumis au régime du café et du cacao, a conservé pendant tout ce temps ses allures habituelles et les attributs de la santé. Il a maigri, il est vrai, mais infiniment moins que le premier chien, et il se portait très-bien lorsque celui ci a succombé. Étant obligé de me trouver chaque jour aux remparts, je n'ai pu continuer de le nourrir, de sorte que je l'ai abandonné sans lui donner aucun aliment, sinon de l'eau qu'il a eue à sa discrétion. Il est mort au bout de quatre jours; mais il a paru évident à toutes les personnes qui ont pu le voir que cet animal aurait vécu encore un mois. sous l'influence du régime au cacao, au café et au sucre, qui lui était distribué journellement en si minime quantité.

Cette expérience vient confirmer ce qui a été observé en Amérique par M. de Parville; elle prouve que le café et le cacao sont des aliments d'épargne ; que s'ils ne contribuent pas

beaucoup à la nutrition, ils empêchent la dénutrition; en d'autres termes, ces substances agissent, suivant l'expression de M. Cl. Bernard, comme la cendre qui est jetée sur le feu. C'est pourquoi, de même que l'alcool et le vin de bonne qualité, elles sont utiles aux travailleurs et en général aux personnes qui mangent peu; aussi, on ne saurait trop recommander l'usage du bon café au milieu des circonstances où nous nous trouvons.

La torréfaction du café est une opération délicate qui, lorsqu'elle est mal faite, peut annihiler les effets de cette précieuse substance sur la nutrition. J'ai employé, au début de l'expérience que je viens de rapporter, du café que j'avais torréfié moi même par un procédé particulier; je me suis servi ensuite avec avantage du café Dubois. Ce café, qui est torréfié à l'air chaud, renferme plus de caféine que n'en retiennent des cafés torréfiés par le procédé ordinaire; il contient en même temps moins de caféone. Or, d après ce que j'ai signalé dans une note antérieure, la caféine est le principe véritablement actif du café, celui qui modère la nutrition. tandis que la caféone, huile essentielle développée par la torréfaction, agit d'une manière bien différente.

En effet, j'ai reconnu à la caféone les propriétés excitantes attribuées au café. Chacun sait que l'infusion du café empèche le sommeil et que cet effet n'est pas constant. On a attribué à tort cette différence d'action à l'idiosyncrasie; c'est à la différence de composition du café qu'il faut la rapporter. Tandis qu'une infusion de café contenant beaucoup de caféone arrète le sommeil, on peut dormir après l'usage d'une infusion qui a été débarrassée de caféone par une ébullition prolongée, et de celle qui a été préparée avec du café trop torréfié ou du café vert, qui renferme cependant une faible quantité d'une essence particulière qui lui donne son odeur caractéristique. Enfin j'ai reconnu que la caféone, de même que toutes les essences, est toxique; ainsi, il m'a été impossible de constater la présence d'un seul infusoire dans une infusion de café torréfié; mais des champignons peuvent se développer à sa surface. Ces champignons filamenteux portent à leurs extrémités des spores groupées de manière à offrir un aspect élégant qui rappelle l'in-

florescence de l'œillet. N'ayant pu continuer mes recherches, je suis obligé de me borner aujourd'hui à ce simple énoncé.

Cette note, présentée à l'Académie des sciences par M. Bertrand, est accompagnée, dans les *Comptes rendus*, des remarques suivantes que nous croyons devoir reproduire :

M. PAYEN dit qu'il lui paraît impossible d'admettre, d'une manière absolue, que le cacao soit seulement un aliment d'épargne, en présence des faits nombreux et concordants qui établissent le contraire.

Qui ne sait en effet qu'à l'époque de la conquête, les Espagnols avaient reconnu non sans étonnement l'état de santé florissante des populations américaines qui faisaient du cacao broyé leur principale nourriture et supportaient, sous l'influence de cette alimentation, les fatigues de longs voyages accidentés (1) ; que, dès les premiers temps de l'introduction de l'usage du chocolat en France, les mêmes qualités nutritives de cette délicieuse boisson aromatique ont été reconnues par le plus grand nombre des personnes qui la peuvent utilement digérer. Madame de Sévigné, dont la santé délicate était très affaiblie à cette époque, supportait péniblement les abstinences qui lui étaient imposées à certains jours, elle s'en était souvent expliquée; mais, disait-elle plus tard, « depuis que le chocolat se trouve au nombre des boissons permises sans interrompre le jeûne, avec cette seule boisson je puis très bien résister sans en souffrir aux jeûnes les plus prolongés. »

Les qualités nutritives du cacao ont été reconnues de même expérimentalement par un très-grand nombre de consommateurs chez les différentes nations où l'usage s'en est successivement répandu.

Comment admettre qu'une amande, douée de l'arome si agréable développé par la chaleur, et qui provoque l'appétit, soit dépourvue de qualité nutritive, lorsque, dans sa composition immédiate, on trouve, suivant les auteurs les plus autorisés, 17 à 20 centièmes de substances albumineuses, 10 à 12

---

(1) C'est sans aucun doute (le cacao) un des aliments les plus sains et les plus prompts réparateurs que l'on connaisse. Boussingault, *Économ. rur.*, t. 1, p. 490.

d'amidon en granules discernables au microscope, 40 à 50 de matière grasse neutre, douce, peu susceptible de rancir, et des substances salines (phosphates notamment) propres à d'autres fruits ou graines alimentaires? Il existe d'ailleurs une notable différence entre les liquides préparés avec le café, le thé et le chocolat : les deux premiers renferment seulement une partie des principes solubles extraits par infusion, le dernier contient la totalité des substances solubles et insolubles, et notamment les matières amylacées, albuminoïdes, sucrées et grasses considérées comme des aliments les uns plastiques, les autres respiratoires.

Sans doute, en dehors des substances albumineuses, rien n'indique ni ne prouve que le principe immédiat azoté cristallisable appelé théobromine, pas plus que la caféine et d'autres principes immédiats cristallisés stables, soit assimilable; mais ce principe particulier au cacao ne semble pas pouvoir mettre obstacle à la propriété alimentaire des autres produits dix fois plus abondants et qui, relativement à d'autres fruits, constituent l'ensemble des substances nutritives de ces produits de la végétation.

Il ne faudrait pas moins que des expériences physiologiques comparatives, sur l'emploi du cacao associé à des substances nutritives peu sapides, plus particulièrement chez les hommes, ce qui ne saurait offrir d'inconvénieut, pour apprécier sainement le rôle du cacao et de ses préparations usuelles dans l'alimentation, l'entretien de la force et de la santé. On doit en effet tenir compte, dans les propriétés utiles du cacao, de l'arome qui excite les forces digestives et facilite l'assimilation des substances peu sapides telles que le pain ajouté au chocolat, comme cela est parfaitement démontré à l'égard du bon bouillon.

M. Dumas demande la permission de réserver son opinion, en ce qui concerne le cacao et ses préparations. Que le café ne soit pas un aliment, rien ne s'y oppose. Mais pour le cacao, qui renferme le tiers de son poids de matière albuminoïde ou de fécule et la moitié de son poids de beurre et qui, converti en chocolat par l'addition du sucre, réalise le type d'un aliment complet, c'est différent. Si l'aliment complet pour l'homme

semble résulter de certaines proportions de matières albumineuses, grasses, sucrées ou féculentes, le chocolat semble en réaliser les données et demeurer comparable au lait.

Il est impossible de croire que le caractère du cacao et celui du chocolat, à titre d'aliment, puissent être attribués à la théobromine qu'on y rencontre; le cacao n'en contient que 2 pour 100, et elle ne peut avoir d'autre effet, si elle exerce une action spécifique, ce qui est probable, que d'en prolonger l'action nutritive sans la détruire.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 2 NOVEMBRE 1870.

Présidence de M. Bussy.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

La Société reçoit les ouvrages imprimés suivants : 1° Le Journal de pharmacie et de chimie; 2° le Journal de chimie médicale; 3° le Journal de la Société de pharmacie de Bruxelles; 4° le Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux; 5° le Répertoire de pharmacie de M. Bouchardat; 6° l'Écho médical et pharmaceutique belge; 7° *the Chemist and Druggist;* 8° *the pharmaceutical Journal and Transactions* (5 numéros); 9° *El Restaurador farmaceutico* (7 numéros); 10° *Revista farmaceutica* de Buénos-Ayres; 11° *Aesculap Tidskrift för Pharmaci* (journal suédois); 12° l'Art dentaire; 13° *Resena historica del Colegio de farmaceuticos de Madrid,* par D. Andrès Garcia Sidra; 14° *Colegio de farmaceuticos de Madrid. Lista general de los individuos que han sido admitidos en esta corporacion;* 15° *Apuntes para la Geografia y Fauna entomologicas de Mataro,* par Joaquin M. Salvana Comas.

Ces trois dernières brochures ont été publiées à Madrid en 1870.

M. Stan. Martin offre au musée de l'École de pharmacie une tige de l'arbre à thé des montagnes de l'Udsi en Chine. L'écorce de cette tige est employée comme tonique; elle contient du tannin, de la glycyrrhizine, des matières grasses, résineuses et extractives.

M. L. Soubeiran présente une carte manuscrite de la *Géographie de la matière médicale;* cette carte indique les produits pharmaceutiques de chaque pays. Des tableaux séparés y facilitent les recherches et les complètent. La Société manifeste le désir de voir publier ce remarquable travail.

M. Dubail décrit un procédé d'extinction des incendies dans les caves et dans les cavités souterraines. Ce procédé consiste à faire arriver simultanément dans le local incendié de l'acide chlorhydrique du commerce étendu de neuf fois son poids d'eau, et un volume égal d'un mélange bien brassé de 16 kilogrammes de craie divisée ou blanc de Meudon et 180 kilogrammes d'eau. Le torrent d'acide carbonique qui se dégage presque instantanément empêche toute combustion. Le chlorure de calcium produit par la réaction contribue encore à l'extinction de l'incendie.

M. Bussy rend compte des divers moyens mis en pratique pour conserver la viande pendant la durée du siége que nous subissons. Les procédés d'Appert, l'emploi du sel, du sulfite de soude, de l'acide sulfureux libre, du boucanage, ont largement suffi à tous les besoins.

A ce propos, M. Vigier décrit un procédé récemment publié par son frère, M. Ferd. Vigier, et qui a donné d'excellents résultats. Ce procédé consiste essentiellement : 1° à dégraisser la viande, à la désosser, à la couper en tranches d'un poids qui n'excède pas 1 kilogramme. Cela fait, on la frotte avec un mélange de sel et de nitrate de potasse (salpêtre), et l'abandonne à elle-même pendant une demi-heure, trois quarts d'heure au plus, afin que la viande ne rende pas d'eau. Pour chaque kilogramme de viande, il faut employer 45 grammes de sel et 2 grammes de salpêtre, c'est-à-dire ce qui est à peu près nécessaire pour la préparation culinaire; 2° à fondre sur un feu doux la graisse de l'animal seule ou mélangée à un tiers de son poids d'huile, si elle n'est pas en quantité suffisante (toutes les graisses, toutes les huiles alimentaires peuvent servir). Au moment où le pétillement de la graisse se fait entendre, on y plonge la viande de façon à la *saisir*. Il se produit un bouillonnement; au bout de deux minutes d'immersion, la viande devenue blanche est retirée, tassée dans des vases en terre, de

manière à laisser entre les morceaux le moins d'intervalle possible, puis recouverte avec la graisse fondue. Après le refroidissement, on glace la surface graisseuse avec une couche de cire fondue et l'on ferme les vases aussi hermétiquement que possible. On peut substituer aux vases de terre des boîtes de fer-blanc, des tonneaux goudronnés.

Ce procédé réunit trois conditions de conservation : 1° l'emploi du sel en quantité suffisante pour que la viande puisse être mangée cuite dans la graisse qui l'entoure, sans que l'on ait à craindre l'excès de sel des procédés ordinaires de salaison; 2° le saisissement de la viande dans la graisse chaude, qui, en coagulant l'albumine et la fibrine, forme une couche conservatrice autour de chaque morceau; 3° la soustraction du contact de l'air par l'enrobage de la graisse et la fermeture du vase.

Plusieurs pots de viande de bœuf préparés le 10 septembre et fermés par une simple feuille d'étain et de parchemin sont aujourd'hui 7 novembre dans un parfait état de conservation.

M. Bussy rappelle les expériences de M. Mége sur la panification, d'où il est résulté un mode de préparation du pain qui permet d'utiliser mieux que cela n'avait été fait jusqu'à ce jour la partie externe du grain de blé. (*Journ. de pharm. et de chimie*, 3° série, 1860, t. XXXVII, p. 335.)

M. Dubail propose de couper en tranches et de dessécher au four les pommes de terre menacées d'une prochaine putréfaction.

M. Bussy annonce à la Société que des conférences publiques seront faites à l'École de pharmacie par MM. les professeurs et les agrégés de cette école, sur les applications de la science à la défense de la place et à son alimentation.

La séance est levée à trois heures et demie.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 7 DÉCEMBRE 1870.

Présidence de M. Bussy.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. le président lit une lettre de M. Eug. Caventou, par la-

quelle ce membre, tout récemment élu, déclare que ses occupations ne lui permettent pas de prendre part aux travaux de la Société de pharmacie, et prie M. le président d'agréer sa démission de membre résidant. Cette démission est acceptée.

M. Stan. Martin propose qu'après la guerre, la Société s'occupe de demander un dégrèvement sur les droits qui frappent l'alcool nécessaire à la préparation des alcaloïdes. Cette suppression des droits nous permettrait de faire une sérieuse concurrence à l'Allemagne, qu'elle a mise en possession d'une sorte de monopole de cette fabrication.

A ce propos, M. Méhu fait remarquer que l'abaissement des droits sur l'alcool destiné à la fabrication des produits chimiques rendrait à la France la fabrication des savons transparents que nos parfumeurs sont obligés de faire fabriquer en Allemagne avec leurs propres marques.

La correspondance imprimée ne comprend qu'un numéro du *Journal de pharmacie et de chimie.*

M. Stan. Martin offre au musée de l'École un échantillon d'une algue recueillie dans les mers du Pérou, et qu'il croit appartenir au genre *Laminaria*. Cette plante cède à l'eau bouillante un mucilage abondant; incinérée, elle donne un résidu très-riche en iode.

M. Stan. Martin décrit une nouvelle bombe contenant du phosphore et de l'huile de pétrole, qu'il a fait essayer avec succès à Vincennes. Les conventions internationales s'opposent à l'emploi de cet agent de destruction.

La Société procède à la nomination d'un vice-président et d'un secrétaire annuel pour 1871. M. Stan. Martin est élu vice-président et M. Mortreux secrétaire annuel, à une grande majorité.

M. L. Soubeiran présente deux petits instruments destinés par les Chinois à effrayer les oiseaux de proie et à les éloigner de leurs volières. Attachés au cou des pigeons voyageurs, ils les protégent contre les oiseaux rapaces par le bruit continu qu'ils produisent.

M. Bussy entretient la Société des résultats obtenus par M. Berthelot dans ses dernières expériences sur la poudre, le chlorure d'azote, la nitro-glycérine.

Une discussion intéressante s'élève sur la valeur alimentaire de l'osséine et de la gélatine, et sur les fonctions que le chlorure de sodium remplit dans l'organisme.

La séance est levée à quatre heures.

REVUE MÉDICALE.

Explorateur électrique *de M. Trouvé, appliqué à la recherche et à l'extraction d'une balle enkystée depuis quatre mois dans la première côte gauche;*

Par M. le professeur Gosselin.

L'explorateur électrique de M. Trouvé est un des appareils les plus ingénieux et les plus délicats que l'on connaisse. Il a été présenté à l'Académie des sciences par M. Edm. Becquerel en 1867, et il a été, de la part de cet habile physicien, l'objet d'une appréciation très-favorable. Comme il est d'un petit volume, d'un usage facile et toujours prêt à être mis en action, comme d'ailleurs il paraît appelé à rendre des services à la chirurgie en indiquant la présence des corps métalliques engagés dans les tissus, nous avons pensé être agréables à nos lecteurs en reproduisant ici sa description détaillée (1).

La figure 1 représente l'ensemble de l'appareil qui comprend une pile en A, une bobine en B, et deux poignées ou manipules FG que l'on tient à la main quand l'appareil est destiné à fournir des commotions.

La pile dont on voit la coupe, fig. 2, est formé par un étui en caoutchouc durci, tout à fait imperméable, renfermant deux éléments (zinc et charbon) qui n'occupent que la moitié de sa

(1) Cette description est empruntée à un article inséré par M. Buignet dans le nouveau *Dictionnaire de médecine et de chirurgie pratiques*, t. XIII, p. 477. MM. J. B. Baillière et fils, éditeurs de cet ouvrage, ont bien voulu mettre à la disposition du *Journal de pharmacie et de chimie*, les figures qui accompagnent le texte et qui donnent plus de clarté à la description.



Fig. 1.



Fig. 2.

hauteur; l'autre moitié de l'étui est remplie par une solution ou plutôt par un mélange d'eau et de sulfate de bioxyde de mercure. Un couvercle également en caoutchouc durci ferme l'étui d'une manière hermétique, et permet de lui donner toutes les positions imaginables sans avoir à craindre les infiltrations extérieures. Tant que la pile est droite et que les métaux ne plongent pas dans le liquide, il n'y a ni production d'électricité, ni dépense de zinc; mais dès que l'étui est horizontal ou renversé, le courant naît et se continue aussi longtemps que le liquide n'est pas épuisé.

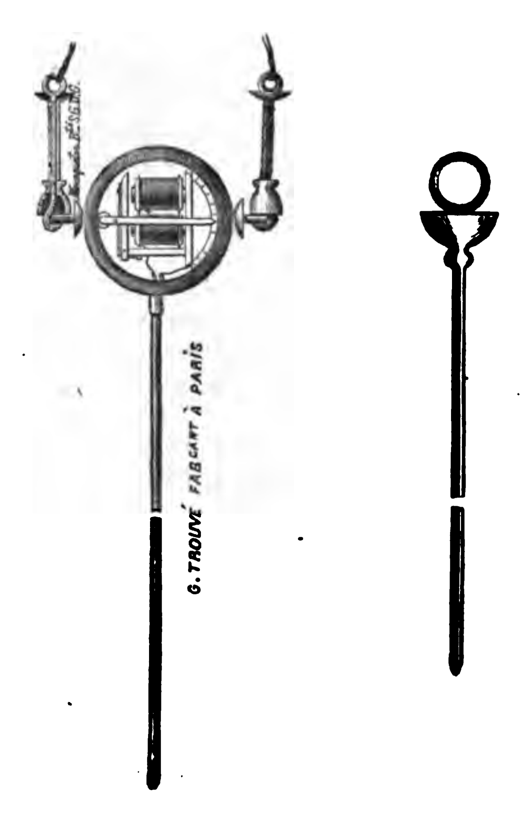
La bobine représentée en B dans la fig. 1 se compose d'un fer doux formé par une feuille de tôle excessivement mince, roulée en hélice, et entourée d'un tube de cuivre graduateur dont on voit la tête en O. Le fil inducteur et le fil induit sont bout à bout. Le premier forme six couches, le second dix-huit.

La pile étant placée sur son couvercle, et les deux réophores aboutissant aux boutons M et M' de la bobine, on obtient l'interruption à l'aide d'un trembleur très-ingénieux qui est remarquable par la précision avec laquelle il fonctionne et par le petit volume qu'il occupe. Sa pièce essentielle est un contact en fer doux, articulé à l'une de ses extrémités, et soulevé à l'autre par un petit ressort en platine. La longueur active de celui-ci est réglée par une goupille entraînée par un levier mobile qu'on peut pousser dans des directions différentes, et qui, en faisant varier les excursions du contact, rend les oscillations plus ou moins rapides, et par suite la vitesse du trembleur plus ou moins grande.

L'extrémité inférieure de la bobine B, fig. 1, porte quatre boutons qui permettent d'obtenir des effets variés. Les boutons I' et J' donnent l'extracourant de deux couches; ceux qui sont marqués I et I' donnent l'extracourant complet. Les boutons I et J donnent le courant induit seul; enfin les boutons J et I donnent l'ensemble des deux courants. Les interruptions isolées se font à la main. Pour cela on enlève la pince P' et l'on appuie le pôle de la pile directement sur un petit bouton que porte la bobine entre M et M'. Les chocs correspondent aux interruptions du courant.

La figure 3 représente une sonde exploratrice au milieu de laquelle peut pénétrer un appareil électromagnétique révélateur ou une tarière. L'appareil électromagnétique révélateur contient dans son intérieur le trembleur ingénieux dont il a été question plus haut et qui, ici comme précédemment, est mis en jeu au moyen d'un élément de pile au sulfate de mercure. Il est à remarquer, toutefois, que le trembleur ne se met en mouvement qu'autant que les extrémités des deux petits stylets qu'il porte touchent, à l'extrémité de la sonde, un corps bon conducteur, comme un métal. Quand la matière ne conduit pas l'électricité, le jeu de la tarière ramène des parcelles dont l'analyse révèle la nature.

La figure 4 montre une des sondes exploratrices avec son mandrin.



Telles sont les pièces qui composent l'explorateur électrique de M. Trouvé. Voici maintenant l'heureuse application que M. Gosselin a faite de cet appareil, et le récit qu'il en a donné à l'Académie de médecine dans la séance du 6 septembre dernier.

« Lorsque j'ai pris tout récemment, dit M. Gosselin, la direction du service de blessés qui m'a été confié au Val-de-Grâce, j'ai trouvé dans l'une des chambres d'officiers un capitaine de la légion étrangère qui avait reçu un coup de feu quatre mois auparavant en Algérie.

« Le projectile, entré par la partie postérieure de l'épaule gauche, n'était pas ressorti, et les divers chirurgiens qui avaient exploré avaient senti, à 8 centimètres de profondeur, au fond d'un trajet allant d'arrière en avant, et un peu de bas en haut, un corps résistant qui pouvait être aussi bien une portion de squelette, la partie postérieure de la première côte ou la dernière apophyse transverse, par exemple, que le projectile lui-même. Cependant, quelques jours avant mon arrivée, M. le docteur Pasquier, qui était alors chargé du service, avait reconnu, au moyen de l'explorateur électrique, la présence d'un corps métallique entouré probablement d'une couche osseuse.

« Moi-même, en explorant une première fois avec cet appareil de M. Trouvé, je sentis, à la profondeur que j'indiquais tout à l'heure et au-dessous du trapèze, dans un point qui m'a paru correspondre à la partie postérieure de la première côte et de son articulation costo-transversaire, une résistance dure. Les deux points métalliques, en communication avec la pile électrique, furent placés sur la plupart des points de cette résistance, sans que le trembleur marchât et donnât le bruit indiquant que les courants électriques se sont réunis sur un corps métallique très-bon conductur de l'électricité. Mais, après quelques recherches nouvelles, le bruit caractéristique dont je viens de parler se fit entendre. Il n'y avait plus à en douter, l'instrument était sur un corps métallique, et ce corps était sans doute le projectile. Otant alors les deux pointes, mais prenant soin de laisser à la même place la canule qui leur livrait passage, je glissai par cette même canule devenue libre la tarière, espèce de tire-fond, que je tournai et vissai sur le corps reconnu

au moyen du trembleur électrique. J'essayai ensuite d'amener, au moyen de cette tarière, qui paraissait solidement implantée, le corps étranger à l'extérieur. Mais je me consumai en efforts inutiles : rien ne vint, et je dus conclure ou bien que la tarière était implantée dans un os au lieu de l'être dans la balle, ou bien que celle-ci était enkystée solidement, soit dans un os, soit au milieu des parties molles.

« Il fut convenu que je recommencerais, deux jours après, l'exploration et la même tentative d'extraction, et que, si elle ne réussissait pas, je ferais, après avoir acquis encore une fois la notion de l'existence du corps étranger, une contre-ouverture, en me guidant sur la tarière préalablement implantée et m'aidant aussi de la pince électrique que M. Trouvé a dernièrement ajoutée à son appareil investigateur.

« En effet, le 29 août 1870, je replaçai la canule-stylet armée des deux tiges isolées en communication avec les deux pôles de la petite pile. Après quelques tâtonnements, le trembleur marcha et m'indiqua que j'étais sur le corps métallique. Je vissai la tarière et essayai encore une fois de retirer le corps étranger qui ne bougea pas. La canule traversée par la tarière était trop profondément placée pour que je pusse la sentir à travers la peau. Mais je savais que le fond du trajet, et par conséquent le projectile, était à 8 centimètres de l'ouverture d'entrée. Guidé par cette notion, je fis, après avoir endormi le blessé, une incision cruciale dans le point indiqué; je traversai la peau, le trapèze, et je cherchai au fond de la plaie, pour me guider, la tige de la tarière : je la trouvai après quelques tâtonnements, et je reconnus bientôt avec mon doigt son extrémité confondue avec un corps dur.

« J'essayai d'imprimer quelques mouvements à la tarière : rien ne bougea; j'essayai d'imprimer avec mon doigt quelques mouvements au corps qui se trouvait au bout de la tarière : rien encore ne parut bouger, et il me parut que ce corps était entouré d'un cercle osseux, et que conséquemment le projectile était enkysté dans la production osseuse de nouvelle formation qui avait pu se former depuis quatre mois aux dépens du bord de la première côte sur laquelle mon doigt était évidemment arrêté.

« Prenant alors la gouge et le maillet, puis une pince incisive, j'enlevai une partie du contour de l'ouverture du kyste osseux, et quand, après l'ablation de cinq ou six fragments détachés avec mes instruments, je portai de nouveau le doigt au fond de la plaie, je sentis un corps qui se déplaçait. Je substituai à mon doigt la pince américaine à branches isolées par du caoutchouc. Le trembleur fonctionnant de nouveau, j'en conclus (car je ne pouvais rien voir, à cause de la profondeur de la plaie et du sang) que cette pince était sur le projectile. J'ouvris les branches, je saisis et j'amenai tout de suite la balle un peu déformée, que je mets sous les yeux de l'Académie. »

Depuis l'époque où M. Gosselin a fait cette communication à l'Académie de médecine, M. Trouvé a cherché à perfectionner son appareil, et, dans la séance de la Société d'encouragement du 25 novembre, il a présenté certains faits dont nous donnons le résumé :

En énumérant les différents projectiles qui peuvent atteindre les soldats sur le champ de bataille, plomb, fer, fonte, acier et cuivre, M. Trouvé s'est appliqué à les distinguer entre eux, au moyen de son appareil, de la manière suivante :

Le stylet étant introduit dans la plaie au moyen de la canule conductrice, si l'on rencontre un métal mou comme le plomb, les vibrations du trembleur sont continues et régulières, malgré un mouvement d'oscillation imprimé à la tête de l'appareil; au contraire, elles sont intermittentes avec les métaux plus durs. Dans le premier cas, les pointés aiguës du stylet pénètrant un peu le plomb, il y a toujours continuité dans le circuit, tandis que pour les métaux plus durs il n'y a qu'une position déterminée où les deux pointes puissent toucher en même temps la surface.

Au moyen d'une petite boussole astatique très-sensible, M. Trouvé distingue facilement et à une grande distance le cuivre du fer, de l'acier et de la fonte, ce métal étant diamagnétique par opposition au fer, à l'acier et à la fonte, qui sont magnétiques.

Enfin, comme complément, M. Trouvé a disposé une longue pince en acier, dite *américaine,* dont il a isolé les

deux branches et qui, adaptée à son appareil, révèle au chirurgien le corps qu'il a saisi, et, par cela même, lui permet d'en effectuer l'extraction avec la plus grande sûreté.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Dosage de l'iode; par M. W. Reinige (1). — Si à la solution d'un iodure alcalin on ajoute du permanganate de potasse et qu'on porte le mélange à l'ébullition, l'iodure s'oxyde aux dépens du permanganate et passe à l'état d'iodate, par une réaction que représente l'équation suivante :

$$KI + 2KO.Mn^2O^7 = KO.IO^5 + 2KO + 4MnO^2.$$

Tel est le fait sur lequel est basée la méthode de dosage de l'iode que propose M. Reinige. Cette réaction présente en effet l'avantage d'être propre à l'iode et de ne pas s'effectuer avec les composés chlorés et bromés, tout au moins dans les conditions indiquées. Pour l'appliquer, voici la marche à suivre :

On commence par ramener à l'état d'iodure alcalin l'iode renfermé dans le composé à analyser, puis à la solution aqueuse obtenue on ajoute une petite quantité de carbonate de potasse, dont la présence favorise la réaction. La liqueur étant portée à l'ébullition, on y verse lentement et par petites portions une solution de permanganate de potasse renfermant 2gr,5 de sel pour 497gr,5 d'eau : si de temps en temps, en laissant un instant déposer le précipité qui se forme, on observe la coloration de la liqueur, on voit que la teinte violette du permanganate disparaît à l'ébullition tant qu'il reste de l'iodure à transformer en iodate, mais reste apparente aussitôt que l'oxydation est complète. A ce moment, si le point en question n'a pas été dépassé, la quantité de permanganate ajoutée indique exactement le poids

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. IX, p. 39.

d'iode contenu dans la liqueur, les proportions de la solution de permanganate indiquées étant telles que 2 milligrammes d'iode correspondent à un centimètre cube de la liqueur titrée Si un trop grand excès de permanganate a été employé, il est facile de corriger l'erreur en ajoutant un volume convenable d'une solution étendue d'hyposulfite de soude que l'on a préalablement dosée à l'aide de la même liqueur titrée. D'ailleurs, la teneur de cette dernière en permanganate peut être vérifiée soit au moyen d'une solution de sulfate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque, comme l'indique l'auteur, soit par la méthode ordinaire (volume nécessaire pour peroxyder le protosel fourni par un poids donné de fer pur).

Les résultats que l'on peut obtenir ainsi sont très-nets si la matière à analyser ne renferme pas d'autre substance susceptible de réduire le permanganate : les matières organiques oxydables, par exemple, s'opposent à l'emploi de cette méthode, si l'on ne les détruit pas préalablement, et si l'on ne transforme pas en iodure, comme il a été dit, l'iode qu'elles renferment. En particulier, dans le cas de la détermination de l'iode dans l'iodure de potassium et dans le bromure de potassium du commerce, ce procédé peut être avantageux.

Nouveau caractère du cæsium et du rubidium; leur présence dans l'eau de la mer; par M. E. Sonstadt (1). — Si dans une solution d'un sel de chaux renfermant du cæsium et du rubidium, on précipite la chaux à l'état de carbonate, de sulfate ou de tungstate insolubles, ces deux métaux alcalins sont entraînés en grande partie dans le précipité et ne sont repris que partiellement par des lavages à l'eau. Si la précipitation de la chaux est faite par un oxalate, la totalité de ces métaux se retrouve dans le précipité dont elle ne peut être séparée par des lavages à l'eau. Les autres métaux alcalins, potassium, sodium, ne donnent lieu à rien de semblable.

Cette réaction est tellement nette que l'auteur a pu reconnaître très-facilement au spectroscope la présence du cæsium et

---

(1) *Chemical News*, t. XXII, p. 25.

du rubidium dans le précipité que fournit l'eau de mer traitée par l'oxalate d'ammoniaque. Les coquilles marines contiennent ces deux métaux en quantité suffisante pour produire, après calcination et transformation partielle en nitrates, les raies caractéristiques des métaux en question.

Essai des galènes par voie humide; par M. F. H. STORER (1). — Ce procédé est fondé sur la réduction qu'exerce l'hydrogène naissant sur le sulfure de plomb en formant de l'acide sulfhydrique et du plomb métallique.

On coule du zinc pur en lames régulières ou en pastilles de 2 à 3 centimètres de diamètre et de 5 millimètres d'épaisseur environ. On met un poids connu, 2 à 3 grammes, de la galène à essayer préalablement pulvérisée en contact avec un de ces fragments, et l'on verse sur le tout 100 grammes d'eau et 25 grammes d'acide chlorhydrique. Le vase renfermant la matière étant maintenu vers 50 degrés, de l'acide sulfhydrique se dégage, et peu à peu, la réaction prenant fin, la liqueur s'éclaircit; on décante alors, on recueille la mousse de plomb métallique sur un filtre dans lequel on a placé un petit morceau de zinc; on lave à l'eau chaude, et l'on termine en réunissant tout le plomb dans un creuset. Il ne reste plus qu'à sécher le métal et à le peser, mais c'est précisément la partie delicate du procédé : le plomb, très divisé, ainsi obtenu s'oxyde facilement à l'air. M. Storer résout la difficulté en chauffant le creuset qui renferme le métal dans un courant de gaz d'éclairage.

Dosage du glucose; par M. C. KNAPP (2). — Le glucose réduit à l'état de mercure métallique le cyanure de mercure en solution alcaline. Considérant la facilité avec laquelle la liqueur de Fehling peut être réduite par des matières organiques assez nombreuses autres que le glucose, par certains alcaloïdes notamment, lesquelles sont sans action sur le cyanure de mercure alcalin, l'auteur a basé sur l'emploi de ce dernier un pro-

---

(1) *Chemical News*, t. XXI, p. 137.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXVIII, p. 252.

cédé de dosage volumétrique du glucose. Voici le mode opératoire qu'il indique.

On prépare une solution de 10 grammes de cyanure de mercure pur et sec et de 100 centimètres cubes de lessive de soude, dans une quantité d'eau suffisante pour former un litre de liquide. On opère avec cette solution exactement comme avec la liqueur de Fehling : on en mesure un volume déterminé que l'on introduit dans une fiole et que l'on porte à l'ébullition ; on ajoute alors avec une burette le sucre à essayer préalablement séché, pesé et transformé en un volume exact de solution aqueuse. Or une série d'expériences préliminaires a montré qu'une partie de glucose réduit exactement dans ces conditions quatre parties de cyanure de mercure. Si donc on a pris 40 centimètres cubes de liqueur titrée renfermant, d'après ce qui vient d'être dit, 4 décigrammes de cyanure, la réduction sera complète quand on aura ajouté une quantité de solution sucrée contenant 1 décigramme de glucose. A quoi reconnaîtra-t-on que l'opération est arrivée à ce point et qu'on doit cesser d'ajouter du glucose? On verse dans le fond d'un verre quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque et l'on ferme l'orifice en tendant une feuille de papier à filtrer à la surface. De temps en temps, après avoir trempé une baguette dans la liqueur, on mouille légèrement un point du papier : tant que le liquide tient du mercure en solution, les vapeurs de sulfhydrate d'ammoniaque donnent avec lui du sulfure, et la tache devient immédiatement brune. Aussitôt que la tache cesse de brunir, la réduction est donc opérée. Une recommandation importante est de ne considérer que ce qui se passe sur le papier fraîchement mouillé et transparent; si on laisse la tache sécher, elle se colore toujours plus ou moins et peut alors induire en erreur.

L'auteur a fait un grand nombre de déterminations au moyen de ce procédé. Suivant lui, il conduit très-rapidement à des résultats qui ne le cèdent en rien comme netteté, exactitude et rapidité à ceux que donne la méthode de Fehling; de plus, il présente l'avantage de permettre l'usage d'une liqueur titrée plus facile à préparer, beaucoup moins altérable, et surtout moins soumise aux causes d'erreur dues aux substances réductrices qui accompagnent souvent le glucose.

Recherches sur les sucres, par MM. H. Hlasiwetz et J. Habermann (1). — Il y a quelques années, M. Hlasiwetz (2) a transformé en un acide le sucre de lait $C^{24}H^{22}O^{22}$ par les réactions suivantes. Chauffant ce sucre avec du brome, il a obtenu un composé, $C^{24}H^{20}Br^{2}O^{22}$, qui dérive par substitution de deux équivalents de brome à deux équivalents d'hydrogène; traitant ce dérivé bromé par l'oxyde d'argent, il a obtenu du bromure d'argent et un nouvel acide, $C^{24}H^{20}O^{24}$ ou $C^{12}H^{10}O^{12}$, que l'auteur a désigné sous le nom de iso-diglycoléthylénique, parce qu'il est isomérique avec l'acide diglycoléthylénique découvert par M. Lourenço. En résumé, la réaction produite par M. Hlasiwetz est une oxydation.

MM. Hlasiwetz et Habermann ont cherché à produire cette même oxydation sur les autres sucres qui, à la vérité, sont un peu plus difficiles à traiter et donnent des produits ulmiques par l'action de l'acide bromhydrique qui prend naissance dans la réaction. Or ces chimistes sont arrivés à ce résultat intéressant que les sucres fermentescibles donnent un dérivé acide dans les mêmes conditions.

Le mode opératoire suivi a été le même que pour le sucre de lait, à cela près que le chlore a été employé au lieu du brome et que son action a été opérée à basse température. Le sucre à étudier était mis en solution aqueuse, et un courant de chlore était amené au fond du liquide aussi longtemps qu'une absorption se produisait; le chlore en excès ayant été chassé par un courant d'air, la masse était mélangée à une quantité de bouillie d'oxyde d'argent suffisante pour obtenir la neutralisation. Filtrant, décomposant par l'hydrogène sulfuré le précipité lavé, filtrant de nouveau et évaporant la liqueur neutralisée par la chaux, le sel de chaux de l'acide produit cristallisait par le refroidissement. Il suffisait alors de purifier ce sel et d'en isoler l'acide.

Dans ces conditions le glucose fournit un acide sirupeux que les auteurs nomment *acide gluconique*. Ses sels de chaux et de baryte cristallisent nettement, ainsi que son éther. Les sels de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIX, p. 281, sept. 1861.
(2) *Deutsche chemische Gesellschafft*, t. III, p. 486.

potasse, de soude, de plomb et de cadmium sont incristallisables. Cet acide, dont la composition correspond à la formule $C^{12}H^{12}O^{14}$, diffère du glucose par deux équivalents d'oxygène en plus. Le dérivé chloré intermédiaire entre l'acide gluconique et le glucose n'a pu être isolé.

Le sucre de canne donne le même acide que le glucose.

La lévulose et la sorbine donnent lieu à une réaction différente : elles fixent une plus grande quantité d'oxygène et donnent de l'acide glyconique

$$C^{12}H^{12}O^{12} + O^{6} = 3C^{4}H^{4}O^{6}.$$

La phloroglucine donne dans les mêmes conditions de l'acide dichloracétique.

Dosage de l'acide acétique cristallisable; par M. F. Rudorff (1). — La température à laquelle l'acide acétique cristallise varie avec sa pureté et notamment avec la proportion d'eau qu'il renferme. L'auteur propose d'utiliser ce phénomène pour déterminer la valeur de l'acide acétique du commerce. Il est certain, en effet, que la solidification d'un même mélange commence à des températures très-variables lorsque l'on opère dans des conditions différentes, mais commence au contraire à une température rigoureusement constante quand on se met à l'abri de diverses causes d'erreur et notamment de la surfusion. Si l'on refroidit de l'acide acétique à une température inférieure d'un degré environ à celle de sa solidification, si, de plus, après avoir introduit dans le liquide agité un petit cristal d'acide acétique préalablement solidifié, on observe un thermomètre placé dans la masse, on voit la température s'élever rapidement, puis rester stationnaire; c'est là un fait bien connu dû à la chaleur latente mise en liberté pendant la solidification. Or la température stationnaire en question est exactement celle de la solidification du mélange; elle est constante à un dixième de degré près si l'on opère exactement comme il vient d'être dit. L'auteur a rapporté dans le tableau suivant la composition et

---

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 390.

la température de solidification de divers mélanges d'eau et d'acide acétique.

Quantités d'eau mélangées à 100 parties d'acide acétique.	Quantités d'eau renfermées dans 100 parties du mélange.	Température de solidification.
0.0	0.0	16.7 degrés cent.
0.5	0.497	15.65
1.0	0.990	14.8
1.5	1.477	14.0
2.0	1.961	13.25
3.0	2.912	11.95
4.0	3.846	10.5
5.0	4.761	9.4
6.0	5.660	8.2
7.0	6.542	7.1
8.0	7.407	6.25
9.0	8.257	5.3
10.0	9.090	4.2
11.0	9.910	3.6
12.0	10.774	2.7
15.0	13.043	— 0.2
18.0	15.324	— 2.6
21.0	17.355	— 5.1
24.0	19.354	— 7.4

Lors donc qu'on aura déterminé la température de solidification d'un acide cristallisable du commerce, on connaîtra par ce tableau la quantité d'eau qu'il renferme. Remarquons cependant que la sensibilité du procédé est beaucoup plus grande pour les acides concentrés que pour les acides plus étendus : pour les premiers on peut atteindre une approximation de quelques millièmes.

L'inconvénient de cette méthode élégante est dans l'influence qu'exercent les matières autres que l'eau sur la température de solidification de l'acide acétique. Par la nature même de sa préparation, ce dernier renferme très-souvent de l'acide sulfurique, du sulfate et de l'acétate de soude; or ces substances, en quantité faible, agissent notablement sur les résultats. L'alcool est dans le même cas. Cette cause d'erreur est considérable puisque dans certaines expériences de l'auteur on voit que la présence de l'acide sulfurique, par exemple, peut masquer la présence d'une très-notable quantité d'eau ; ainsi un mélange

de 100 parties d'acide acétique et de 10 parties d'eau qui se solidifie à 4°,3, se solidifie à 5°,8 (c'est-à-dire comme un mélange de 100 parties et 9 parties) quand on ajoute 2 parties d'acide sulfurique, et à 10°,7 (c'est-à-dire comme un mélange de 100 parties et 4 parties) quand on ajoute 20 parties d'acide sulfurique. Le procédé n'est donc applicable qu'aux mélanges purs d'acide acétique et d'eau.

Sur l'amalgame d'hydrogène; par M. O. Loew (1).—**Sur l'amalgame d'ammonium et sur l'hydrogénium**, par M. A. Seely (2). — M. Lœw a décrit et étudié sous le nom d'amalgame d'hydrogène une substance qu'il prépare de la manière suivante. Il agite, à l'abri de l'air, de l'amalgame de zinc contenant 1 à 2 pour 100 de ce métal avec son volume d'une solution de chlorure de platine au dixième. L'eau est, entre autres réactions, décomposée. De l'oxyde de zinc prend naissance, tandis que l'hydrogène forme avec le mercure une masse spongieuse, verdâtre, plus ou moins analogue comme apparence à l'amalgame d'ammonium. Cette matière butyreuse se décompose très-rapidement quand on la laisse au contact du liquide où elle s'est formée, mais si on la lave rapidement à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau, elle devient plus stable et conserve quelque temps sa consistance et son éclat métallique. Chauffée avec de l'eau, elle fournit environ 150 fois son volume d'hydrogène; chauffée au contact de l'air, elle se détruit, et son hydrogène brûle; enfin elle possède les propriétés réductrices de l'hydrogénium (3).

D'après M. A. Seely, la substance dont M. Lœw s'est occupé n'est autre chose qu'un mélange d'hydrogène et de mercure impur, qu'une sorte d'émulsion de gaz. Ce chimiste va plus loin: l'amalgame d'ammonium n'est, suivant lui, qu'un mélange analogue d'hydrogène, de mercure et d'ammoniaque. La consistance de ces amalgames proviendrait uniquement des bulles gazeuses interposées dans le métal, lesquelles consti-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. I, p. 307, 1870.
(2) *Chemical News*, t. XXI, p. 263, 1870.
(3) V. ce recueil, 4e série, t. X, p. 168, et t. XI, p. 180.

tuent avec ce dernier une sorte de mousse métallique. Le fait le plus intéressant allégué par l'auteur à l'appui de son opinion est celui-ci : lorsqu'on comprime l'amalgame d'ammonium, il se contracte, prend un volume presque égal à celui du métal qu'il renferme et présente alors l'aspect et la fluidité du mercure ordinaire. D'ailleurs la propriété d'adhérer aux métaux n'est pas spéciale à l'hydrogène et à l'ammonium ; on connaît différents cas dans lesquels d'autres gaz (l'oxygène, l'oxyde de carbone, etc.) peuvent donner lieu à des phénomènes analogues. Ajoutons que ces questions de l'amalgame d'ammonium et de l'hydrogénium ont été, dans ces derniers temps, les sujets de débats qui ne paraissent pas les avoir amenées à ce point que les esprits se déclarent parfaitement éclairés (1).

Sur le principe du son qui fournit le furfurol, par M. Gudkow (2). — On sait que le son distillé avec de l'acide sulfurique étendu produit un liquide particulier connu sous le nom de furfurol et correspondant à la formule $C^{10}H^{4}O^{4}$. On s'est longtemps demandé quel est celui des principes immédiats constituant le son qui donne naissance à cette substance intéressante. Or ni la cellulose, ni l'amidon, ni la gomme, ni l'albumine ne donnent de furfurol dans les mêmes conditions : c'est là un fait déjà connu que l'auteur a vérifié de nouveau. Il faut donc attribuer à quelque autre principe la formation en question. L'auteur a cherché à connaître ce principe.

En distillant 4,100 grammes de son avec le même poids d'acide sulfurique et 12 litres et demi d'eau, il a obtenu 114 grammes de furfurol, 2,5 p. 100 environ. Un autre échantillon du même son, lavé préalablement avec une solution de potasse au centième pendant plusieurs jours, n'a plus fourni que 0,7 p. 100 de furfurol ; la potasse a donc détruit ou dissous le principe en question. Le son, lavé à l'acide sulfurique très-étendu, ne donne plus de furfurol, tandis que le liquide acide de lavage fournit du furfurol ; ce qui prouve que le principe cherché est soluble dans l'acide sulfurique dilué. Cette solution,

---

(1) V. ce recueil, 4e série, t. XI, p. 187.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 360.

débarrassée d'acide par la chaux, filtrée et évaporée, donne un extrait, sirupeux, noirâtre, sucré, dont l'alcool précipite une substance gommeuse qui fournit du furfurol. Seulement on n'obtient ainsi qu'un mélange fort impur, puisque l'amidon du son a été transformé par l'acide sulfurique en sucre ou tout au moins en dextrine que l'alcool précipite en même temps que la matière furfurogène.

Pour arriver à une purification moins imparfaite, l'auteur a fait usage d'un réactif au moins singulier à première vue, mais judicieusement choisi : il a eu l'idée de soumettre le son à l'action des sucs digestifs qui détruisent l'amidon, l'albumine, etc., et de rechercher si le principe fournissant le furfurol se trouvait ou non détruit. Ayant donc nourri des porcs avec du son, il a recherché le composé furfurogène dans les excréments de ces animaux. Or, ces excréments lessivés à l'eau bouillante, puis à l'eau aiguisée d'acide sulfurique, donnent en second lieu une liqueur qui, débarrassée d'acide par le carbonate de baryte, évaporée et précipitée par l'alcool abandonne une matière gommeuse qui fournit le furfurol (1). Cette substance oxydée par l'acide azotique ne donne pas d'acide mucique. La liqueur alcoolique en contient encore : traitée par l'acide sulfurique elle fournit du furfurol.

L'auteur évalue à 15 ou 20 p. 100 la quantité de substance furfurogène renfermée dans le son.

Sur la bryonicine; par MM. L. de Koninck et P. C. Marquardt (2). — La racine de bryone renferme un principe qui semble avoir été inaperçu par les auteurs qui se sont occupés de l'étude de cette plante. MM. de Koninck et Marquardt l'ont obtenu pour la première fois comme produit accessoire de la

(1) Il est bon de remarquer cependant que cette matière soluble dans l'eau dont l'alcool la précipite, n'est pas le principe immédiat lui-même, puisque celui-ci est insoluble dans l'eau. Le corps obtenu par l'auteur semble être un composé intermédiaire entre le principe immédiat et le furfurol. De plus il doit être accompagné de substances étrangères. Le principe immédiat renfermé dans le son et fournissant le furfurol reste donc encore à découvrir.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 281.

préparation de la bryonicine, principe amer découvert par M. Walz. C'est un corps jaunâtre qui se dépose de l'alcool étendu et bouillant sous forme d'aiguilles enchevêtrées. Il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, ainsi que dans l'acide acétique. L'acide sulfurique se colore en rouge en le dissolvant. Toutes ces liqueurs traitées par l'eau le laissent déposer sous forme de précipité. Il fond à 56 degrés et distille sans s'altérer. Ce n'est pas un glucoside, ainsi qu'on pourrait le croire au premier abord, d'après la réaction de l'acide sulfurique. Les auteurs représentent sa composition par la formule $C^{20}H^7AzO^4$.

La bryonicine n'est pas non plus un alcali; elle ne donne pas de sels. Traitée par le brôme elle fournit un dérivé par substitution $C^{20}H^6BrAzO^4$, fusible à 120 degrés. L'acide azotique semble la transformer en produit nitré. Les auteurs ont étudié également l'action du perchlorure de phosphore qui fournit un liquide bouillant entre 260 degrés et 290 degrés, ainsi que celle de l'acide sulfurique concentré qui donne un acide sulfo-conjugué; mais aucune de ces études n'a été poussée assez loin pour fournir des résultats propres à nous éclairer sur la fonction chimique du nouveau principe de la bryone.

Sur la curcumine; par M. F. W. Daube (1). — La matière colorante du curcuma, étudiée par Pelletier, A. Vogel, et Vogel jeune, n'avait été isolée jusqu'ici que sous forme d'une substance amorphe, renfermant encore en quantité notable des impuretés diverses. L'auteur est parvenu à l'obtenir cristallisée et pure et à en faire une étude plus satisfaisante.

Pour la préparer il soumet d'abord la racine à un courant de vapeur d'eau qui entraîne l'huile volatile qu'elle contient, puis il la lessive à l'eau bouillante jusqu'à ce qu'elle ne cède plus rien à ce véhicule; après dessiccation du résidu, il traite celui-ci par la benzine chaude qui ne dissout pas les résines mais dissout la curcumine. Cette opération est assez pénible, la benzine ne se chargeant que d'une très-faible quantité de la matière ($\frac{1}{2000}$ environ), mais les autres dissolvants entraînent de la résine à la-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 609.

quelle il faut attribuer l'impureté des produits étudiés jusqu'ici. Par le refroidissement la benzine laisse déposer la curcumine et peut immédiatement servir à un nouveau traitement. Le dépôt traité par l'alcool froid donne une solution qui additionnée, après filtration, d'une solution alcoolique d'acétate basique de plomb en quantité telle que le mélange reste légèrement acide, fournit un précipité plombique rouge de feu. Celui-ci étant lavé et mis en suspension dans l'eau, l'auteur le décompose par l'acide sulfhydrique, épuise le précipité de sulfure de plomb par l'alcool, et évapore la solution : la curcumine cristallise par le refroidissement en prismes rhomboïdaux de 100 degrés avec facettes sur l'angle solide aigu faisant avec l'axe un angle de 42 degrés. Ces prismes sont nacrés et colorés en jaune. Leur solution, fortement fluorescente, donne, au spectroscope, des bandes d'absorption dans le violet.

La curcumine fond à 165 degrés, et se décompose à une température un peu plus élevée. L'alcool et l'éther la dissolvent bien; les alcalis forment avec elle une solution rouge-brun que les acides précipitent. Les analyses de la curcumine conduisent à la relation $C^{20}H^{10}O^{6}$; celle du composé plombique dont il a été question, correspondent à la formule $(C^{20}H^{9}O^{6})^{2}P^{8}$, mais ces formules manquent de contrôle. L'auteur, en effet, n'a pu déterminer la fonction chimique de la curcumine.

Il a constaté cependant que l'acide azotique oxyde cette substance en formant de l'acide oxalique, que l'amalgame de sodium agit sur sa solution alcoolique pour produire des dérivés incolores, et il a étudié quelques-unes des colorations auxquelles la curcumine donne naissance quand on la traite par divers agents : du papier imbibé d'une solution alcoolique de curcumine se colore par les alcalis en brun rouge à chaud, en violet à froid; le même papier donne très-nettement, avec l'acide borique, la réaction élégante, utilisée par M. Bouis pour la recherche de cet acide : traité par une solution même très-étendue d'acide borique, et desséché, il donne une coloration rouge analogue à celle des alcalis, mais inaltérable par l'action des acides. En un mot, la curcumine cristallisable fournit les réactions si nettes qui font employer le papier de curcuma, dans les laboratoires.

Sur un quinquina blanc de Payta et sur la paytine; par M. O. Hesse (1). — L'écorce qui a fait l'objet de cette étude provient de Payta, ville de commerce la plus importante du nord du Pérou. Un négociant avait chargé l'auteur d'y doser la quinine. Dans le cours de cette recherche, il fut constaté que l'écorce en question renferme des alcaloïdes, mais aucun de ceux qui se trouvent dans les véritables écorces de quinquina (2). L'ammoniaque la colore en jaune verdâtre. L'acide chlorhydique dissout assez facilement une poudre blanche emprisonnée entre les cellules et colore les fibres en jaune foncé; la solution sursaturée par l'ammoniaque et additionnée d'une quantité suffisante d'acétate de soude, donne en abondance un précipité blanc floconneux d'oxalate de chaux. La liqueur filtrée et additionnée d'alcool fournit un précipité blanc amorphe, soluble dans l'eau bouillante qui, par le refroidissement, se prend en masse comme de l'empois d'amidon. La teneur de l'écorce en matière féculente est d'ailleurs considérable. L'écorce renferme un principe alcalin auquel elle doit son amertume, et qui se retrouve dans les extraits alcooliques: ceux-ci dépouillés d'alcool par évaporation, traités par la soude et agités avec de l'éther, cèdent à ce véhicule l'alcaloïde accompagné d'un peu de matières colorantes. La liqueur éthérée, agitée avec l'acide sulfurique étendu, fournit une solution de sulfate de *paytine*, ce nom étant assigné par l'auteur au nouvel alcaloïde.

M. Hesse, pour obtenir avec cette liqueur l'alcaloïde lui-même, décolore la liqueur acide par un peu de noir animal, la neutralise presque complétement à chaud par l'ammoniaque,

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIV, p. 287.

(2) « Cette écorce, dit M. Hesse, abstraction faite de la couleur, ressemble assez à un calisaya aplati, mais elle ne mérite pas le nom d'écorce de quinquina, l'examen de sa structure anatomique ne permettant pas de croire qu'elle provient d'un *cinchona* quelconque. Peut-être est-elle identique avec le quinquina blanc de Mutis dont Berg a voulu rattacher l'origine à quelque *ladenbergia*. Comme cette dernière écorce, elle est constituée par des cellules jaune verdâtre entre lesquelles se trouve logée en grande quantité une matière pulvérulente blanche; elle forme des plaques de 1 pied de longueur, 2 pouces de largeur et 2 à 3 lignes d'épaisseur; sa cassure est esquilleuse, à fibres très-courtes; enfin elle présente si peu de dureté que ses fibres s'écrasent sous la pression de l'ongle. »

et l'additionne après refroidissement d'iodure de potassium jusqu'à ce qu'elle cesse de fournir un précipité qui devient rapidement assez dense, cristallin, et se colore en jaune; le nouveau sel ainsi formé est entièrement déposé après vingt-quatre heures. Il le sépare de l'eau mère, le traite par de la lessive de soude étendue et agite la masse avec de l'éther. Ce dernier, séparé de la liqueur alcaline, puis lavé à l'eau, abandonne enfin par évaporation spontanée l'alcaloïde sous forme de beaux cristaux incolores.

On peut encore obtenir la paytine cristallisée en agitant sa solution éthérée avec de l'acide sulfurique étendu et en sursaturant ensuite ce dernier par l'ammoniaque : le précipité qui se forme ne tarde pas à devenir cristallin, et la liqueur abandonnée à elle-même fournit de longues aiguilles. De plus, par refroidissement de sa solution alcoolique, la paytine forme des cristaux prismatiques très-nets et déterminables.

L'alcaloïde obtenu par l'une quelconque des méthodes précédentes renferme deux équivalents d'eau de cristallisation qui peuvent être séparés par l'action de la chaleur vers 130 degrés. Les analyses de l'auteur conduisent à la formule $C^{42}H^{24}Az^2O^4$ pour l'alcaloïde sec, et par contre à $C^{42}H^{24}Az^2O^4 + H^2O^2$ pour les cristaux. La paytine cristallisée dans l'eau perd assez facilement la moitié de l'eau qu'elle contient quand on la place dans un appareil à dessécher; celle qui a cristallisé dans l'éther ne perd pas trace d'eau dans les mêmes conditions. La paytine fond à 156 degrés et distille partiellement à une température plus élevée en laissant un résidu charbonneux. Chauffée avec la chaux sodée, elle produit un nouveau corps non azoté et cristallisable que l'auteur nomme *paytone*. L'alcaloïde lui-même est peu soluble dans les alcalis, l'ammoniaque et l'eau, très-soluble au contraire dans l'alcool, l'éther, la benzine, le pétrole léger et le chloroforme. La saveur est amère. Son action sur l'économie ne semble pas entraîner d'accidents; à coup sûr il n'est pas toxique, des chiens ayant pu en absorber sans montrer aucun symptôme d'empoisonnement.

La paytine produit avec divers réactifs toute une série de réactions colorées qui permettent de la caractériser. Son chlorhydrate forme avec le chlorure de platine un précipité jaune

foncé lequel, avec l'acide chlorhydrique bouillant, donne une solution rouge brun, dont la couleur passe aussitôt au bleu, et qui laisse ensuite déposer un beau précipité indigo. Le chlorure d'or produit une coloration, puis un précipité pourpre, et le chlorure de chaux, ajouté en très-faible quantité, donne une coloration d'abord rouge, puis bleue, qui ne tarde pas à disparaître et à être remplacée par un précipité blanc. L'acide nitrique dissout la paytine sans se colorer tout d'abord, mais peu à peu le mélange devient rouge grenat, puis jaune. L'acide sulfurique concentré et le perchlorure de fer ne produisent aucune réaction caractéristique.

De tous les sels de paytine le chlorhydrate est le plus remarquable; on l'obtient soit en ajoutant de l'acide chlorhydrique jusqu'à saturation à la solution alcoolique de l'alcali et évaporant lentement, soit en ajoutant le même acide à une solution aqueuse concentrée d'acétate de paytine. Il cristallise en prismes incolores qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation, solubles dans 16.6 parties d'eau à 15 degrés, facilement solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le *chloroplatinate de paytine* est un précipité jaune amorphe que forme le chlorure de platine dans la solution aqueuse froide du chlorhydrate.

L'*iodhydrate de paytine* cristallise en prismes incolores solubles dans l'eau, insolubles dans l'iodure de potassium; cette dernière propriété a été utilisée pour la séparation de l'alcali.

Le *nitrate de paytine* est également cristallisable; il ne semble pas en être de même des *sulfate*, *oxalate*, *picrate* et *chromate*.

Le quinquina de Payta examiné renferme encore un second alcaloïde, que l'iodure de potassium en excès ne précipite pas, qui est amorphe et semble ne former que des sels incristallisables. Tandis que l'écorce renferme 2,5 p. 100 de la paytine, elle ne contient que des traces seulement de l'autre composé alcalin. Il sera donc utile de mettre en œuvre une grande quantité de matière première pour en faire l'étude.

JUNGFLEISCH.

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES AUTEURS CITÉS DANS LES TOMES XI ET XII

DU

JOURNAL DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

A

B

C

H

J

K

L

M

R

S

T

V

W

Z

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS LES TOMES XI ET XII

DU

JOURNAL DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

A

C

E

O

P

Q

R

S